FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

130. BAND

ZWEITES UND DRITTES HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Band 130 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 2/3

Originalabhandlungen. Seite

Wurzschmitt, Bernhard, Systematik und qualitative Untersuchung capillaraktiver Substanzen. Mit 1 Textabbildung 105

Klarmann, Bodo, Über die Ermittlung der Dichte wäßriger Salzlösungen 186

Erler, Karl, Stufenphotometrische Bestimmungen in konzentrierter Natriumbromidlösung. Bestimmung von Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ion 192

Bischoff, Friedrich, Über die maßanalytische Titanbestimmung in hochprozentigen Titanpräparaten 195

Gensch, Christa, und **Gerhart Jander**, Zur konduktometrischen Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure. (II. Mitteilung.) Mit 2 Textabbildungen 200

Kühn, Konrad, Über die Anreicherung von Molybdän aus verdünnter Lösung durch Adsorption 210

Geilmann, Wilhelm, und **Helmut Bode**, Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 18. Über die Fällung des Rheniums als Sulfid durch Natriumthiosulfat 222

Meyer-Döring, Hans Heinrich, Über den Nachweis des β,β'-Dichlordiäthylsulfids durch 2,6-Dichlorphenol-Indophenol. Mit 1 Textabbildung . . . 232

Aus dem Untersuchungslaboratorium der BASF Ludwigshafen a. Rh.

Systematik und qualitative Untersuchung capillaraktiver Substanzen*.

Von

Bernhard Wurzschmitt.

Herrn Dr. Otto Ambros, Ludwigshafen, zugeeignet.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 24. November 1949.)

Nicht nur die Zahl der als Textilhilfsmittel vorgeschlagenen, sondern auch die der in der Praxis gebrauchten Produkte ist bereits eine sehr große geworden[1]. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß man immer wieder den Wunsch nach einem einfachen und raschen qualitativen Analysengang für sie hört. Auch der Analytiker, dem alle Hilfsmittel eines modernsn Industrielaboratoriums zur Verfügung stehen und der bis jetzt im allgemeinen die quantitative Bestimmung vorzog, kommt neuerdings manchmal in die Lage, sich ganz schnell über die Natur eines fremden Produktes orientieren zu müssen. Außerdem kann er sich oft den quantitativen Untersuchungsgang sehr vereinfachen, wenn er schon die Körperklasse bzw. die Körperklassen kennt, denen das Untersuchungsobjekt angehört. Neuerdings gewinnen auch Mischungen verschiedener capillaraktiver Substanzen immer mehr an Bedeutung. Ihre quantitative Trennung bzw. Bestimmung nebeneinander ist noch nicht in allen Fällen möglich, z. B. bei Gemischen aus „Nekalen" und „Mersolaten". Deswegen haben wir es unternommen, einmal zu untersuchen, wieweit man mit rein qualitativen Prüfungen in diesem Falle kommen kann. Es war uns dabei von vornherein klar, daß es zwar wahrscheinlich möglich sein wird, die einzelnen, genau definierten Produkte, die in technischer Reinheit,

* Vortrag gehalten auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft in Münster/Westf. am 9. September 1949 und vor dem Arbeitsausschuß VI dieser Gesellschaft in Rothenburg o./T. am 24. November 1949. Eine Sonderausgabe dieser Arbeit ist durch den Buchhandel zu beziehen.

[1] Vgl. J. Hetzer, Textilhilfsmitteltabellen, 2. Aufl. Berlin: Springer 1938. — L. Diserens, Neueste Fortschritte und Verfahren in der chemischen Technologie der Textilfasern, Bd. I Basel: Birkhäuser 1941. — J. W. McCutcheon, Synthetic Detergents, Chem. Inds. **61**, 811 (1947). — Chwala, A.: Textilhilfsmittel. Wien: Springer 1939.

also nur mit den bei ihrer Herstellung nicht vermeidbaren Begleitstoffen zusammen vorliegen, zu identifizieren, daß aber bei Gemischen sehr große Schwierigkeiten auftreten würden. Trotzdem haben wir versucht auch dieses Problem zu lösen, weil sonst die qualitative Untersuchung von vornherein ziemlich an Wert verlieren würde. Zur Lösung dieser Aufgabe liegen bereits einige Vorschläge vor.

A. BOHANES[1] schlug folgenden Gang vor: „Die Substanz wird in heißem Wasser gelöst und die Lösung verdünnt — zur Vermeidung der Ausscheidung von $CaSO_4$ aus etwa im Waschmittel vorhandenem Na_2SO_4 bei der Fällung der Seifen. — Alkalische Reaktion[2] beweist die Gegenwart von Seifen, welche durch 1%ige Ca-Acetatlösung + etwas konz. Essigsäure ausgeschieden werden. Sind sulfonierte Alkohole oder Igepon vorhanden, so wird Emulsionsbildung durch Zusatz überschüssiger Essigsäure verhindert. Der Niederschlag der Ca-Seifen wird nach Durchschütteln filtriert und der Niederschlag durch Kochen mit Salzsäure zersetzt. Anwesenheit von Fettsäuren oder freier H_2SO_4 beweist die Anwesenheit von Seifen oder sulfonierten Ölen. Entsteht mit Ca-Acetat kein Niederschlag, dann sind weder Seifen noch sulfonierte Öle im Waschmittel zugegen. Das Filtrat wird eingeengt auf ½ Vol. und mit überschüssigem Pb-Acetat versetzt. Der Niederschlag besteht aus Pb-Salzen sulfonierter Alkohole und den Pb-Verbindungen hochsulfonierter Öle. Der Niederschlag wird nach Waschen usw. mit Salzsäure 1 Std schwach gekocht und die aufschwimmende Schicht nach Auswaschen mit Natronlauge behandelt. Bildung von Seifen beweist Gegenwart von Fettsäuren aus sulfonierten Ölen. Findet keine Seifenbildung statt, so liegen Fettalkohole vor. Reagiert die Masse nach Trocknen mit Na unter Entwicklung von H_2, so ist die Gegenwart von Fettalkoholen bewiesen. Reagiert die Masse mit Natronlauge und mit Na, so lagen sowohl sulfonierte Öle wie Fettalkohole vor. Das Filtrat nach Trennung der sulfonierten Fettalkohole und Öle wird mit Ba-Acetat + Essigsäure behandelt; das gebildete $BaSO_4$ setzt sich im Scheidetrichter unten ab, während die Ba-Verbb. der Igeponkondensationsprodd. sich oben über der Fl. ansammeln. Sie werden mit Salzsäure gekocht; Gegenwart von H_2SO_4 und Stickstoff (mit Natronlauge) beweist das Vorliegen von Igepon T; konnte die Sulfosäure, aber kein Stickstoff nachgewiesen werden, so liegt Igepon A vor. Sind weder Sulfosäure noch Stickstoff nachweisbar, so lagen Lamepone vor, welche im ursprünglichen Muster durch die Biuretrk. nachgewiesen werden."

K. LINSENMEIER[3] teilt in 8 Gruppen und verfährt nach dem Schema[4]:

1. Die Substanz wird in 1 ml dest. Wasser gelöst und mit 3 ml 5%iger Essigsäure kurz aufgekocht.

2. Die gleiche Substanzmenge (also 1 Prise oder 3 Tropfen) wird nach Auflösen in 1 ml dest. Wasser mit 10 ml $CaCl_2$-Lösung von 20° D.H. kurz aufgekocht.

zersetzt:		*unzersetzt:*
(bzw. Fällung)	III. Hochsulfonierte Öle.	VI. Fettsäurekondensate.
I. Seifen.	IV. Naphtalinsulfosäuren.	VII. Eiweißfettsäurekondensate.
II. Sulfonierte Öle.	V. Fettalkoholsulfonate.	VIII. Äthylenoxydkondensate.

[1] Chem. Obzer **11**, 155 (1936); vgl. Chem. Zbl. **108**, I, 1833 (1937).

[2] der heißen verdünnten Lösung (ergänzt durch den Verf.).

[3] LINSENMEIER, K.: Melliand Textilber. **21**, 468 (1940).

[4] Dazu spezielle Reaktionen: Netzprüfung, Alkalischmelze, Veraschung und Prüfung mit neutraler $KMnO_4$-Lösung.

Untergruppe a
Getrocknete Substanz in konz. Alkohol lösen, nach Filtrieren eindampfen u. veraschen, nur II gibt Asche mit SO_4-Reaktion.

Je eine Prise oder 3 Tropfen in 3 ml Wasser lösen und kalt 1 Tropfen konz. Salzsäure zusetzen.

starke Trübung:		*unzersetzt:*
III. Hochsulfonierte Öle.	IV. Naphtalinsulfosäuren.	VI. Fettsäurekondensate.
VII. Eiweißfettsäurekondensate.	V. Fettalkoholsulfonate.	VIII. Äthylenoxydkondensate.

Untergruppe b
Nur VII gibt Biuretreaktion.

Eine Prise oder 3 Tropfen der urspr. Substanz in 2 ml dest. Wasser lösen, mit 5 ml konz. Salzsäure versetzen u. dreimal kurz aufkochen, dazwischen jeweils 2—3 min stehen lassen, dann in 10 ml kaltes, dest. Wasser schütten unter Umrühren.

starke Trübung:	*unzersetzt:*
IV. Naphtalinsulfosäuren.	VI. Fettsäurekondensate.
V. Fettalkoholsulfonate.	VIII. Äthylenoxydkondensate.

Untergruppe c
Nur IV gibt mit $CuSO_4$ Fällung.

Untergruppe d
Nur VI gibt N-Nachweis nach LASSAIGNE; ferner in Alkohol gelöst u. verascht weissen Rückstand mit SO_4-Nachweis. VIII gibt keine Asche.

Ein sehr umfangreiches Untersuchungsschema gibt J. A. VAN DER HOEVE[1]. Er diskutiert die Arbeiten von JOHN H. SKINKLE[2], der Salzsäure und Natronlauge als Reagenzien zur Unterscheidung zwischen anion- und kationaktiven Verbindungen vorschlug, und von HERMANN B. GOLDSTEIN[3], der als Ergänzung noch eine elektrische Methode empfahl. Wir bringen sie als Anmerkung[4], weil sie vielleicht zum raschen Nachweis von Anion-Kationverbindungen geeignet ist.

Wir stimmen VAN DER HOEVE in seiner Kritik der bisher veröffentlichten Vorschläge zu. Sie sind nicht universell genug und geben deshalb zu Irrtümern Anlaß.

---

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **67**, 649 (1948).

[2] Amer. Dyestuff Reptr. **35**, 449 (1946).

[3] Amer. Dyestuff Reptr. **36**, 629 (1947).

[4] Die 5%ige wäßrige Lösung der Probe wird geprüft durch Einbringen von zwei Kupferstreifen in dieselbe, die mit den Polen einer 45 Volt-Gleichstromquelle verbunden sind. Sammelt sich organische Substanz (erkennbar am schleimigen oder seifigen Gefühl) an der Anode, so ist die Substanz als anionisch anzusprechen; sammelt sie sich an der Kathode, so ist kationische Substanz vorhanden.

Zum Teil fehlen wichtige Gruppen von in den letzten Jahren sehr bedeutsam gewordenen Stoffen, wie z. B. die „Mersolate" und die Alkylolaminkondensate.

VAN DER HOEVE stellt zunächst von einer capillaraktiven Substanz unbekannter Konstitution fest, ob sie kation- bzw. anionaktiv oder nicht ionogen ist. Außerdem prüft er auf den Stickstoffgehalt, wobei er Verbindungen, die Stickstoff lediglich als Ammoniumkation enthalten, zu den stickstofffreien Verbindungen zählt. Demgemäß ergeben sich 6 Gruppen mit speziellen Untersuchungsgängen. Es erscheint uns wichtig darauf hinzuweisen, daß sich in diesen Untersuchungsgängen zahlreiche Kreuzungspunkte befinden, an denen positive oder negative Reaktion beobachtet wird. Ist die Reaktion negativ, ist sie eindeutig. Ist sie aber positiv, dann können neben Verbindungen der positiven Abzweigung jeweils auch noch solche der negativen Abzweigung vorhanden sein, die dann übersehen werden. Viele Teste der VAN DER HOEVEschen Methode erfordern relativ lange Zeit und viel Handarbeit; manche sind schon fast quantitative Titrationen. Wir bemühten uns deshalb den Untersuchungsgang rein qualitativ, einfach und schnell ausführbar zu gestalten und für möglichst viele Verbindungstypen direkte Nachweisreaktionen zu finden, die durch die Gegenwart anderer Typen nicht gestört werden.

Um durch die Anwesenheit von anorganischen Salzen (Sulfaten, Phosphaten, Carbonaten, Silicaten usw.) von Sauerstoffperverbindungen, Tylose usw. nicht gestört zu werden, verwenden wir als Untersuchungsobjekt nicht die handelsübliche Form der capillaraktiven Substanz, also z. B. nicht das Waschpulver, wie es die Hausfrau im Laden kauft. Die Probe wird zunächst bei 100—130° C getrocknet und dann mit wasserfreien Alkoholen (in der Regel Methanol, manchmal auch Äthanol oder Isoamylalkohol oder Gemische dieser Alkohole mit Chlorkohlenwasserstoffen) quantitativ extrahiert. Der Extrakt wird, wenn erforderlich, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutral gestellt (Tüpfeln gegen Phenolphthaleinpapier, keinen Indicator in die Lösung geben) und das Lösungsmittel restlos abgedampft (Nachtrocknen im Trockenschrank bei 100—130° C). Außer der capillaraktiven Substanz (eventuell ein Gemisch verschiedener Stoffklassen), kann der Extraktionsrückstand noch kleine Mengen Natriumchlorid und eventuell Harnstoff[1] enthalten, wenn diese in der ursprünglichen Probe vorhanden waren. In diesen vereinzelten Fällen, deren Vorliegen für den Praktiker unschwer zu erkennen ist, ist es erforderlich, höhersiedende Lösungsmittel eventuell im Vakuum zu entfernen oder zweckmäßig die capillaraktiven Stoffe der wäßrigen Lösung nach ihrer Sättigung mit Natriumsulfat oder Kochsalz durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen.

Von anderer Seite wird folgende Arbeitsweise empfohlen: Die Substanzen werden nicht getrocknet, sondern sogar zuerst in Wasser gelöst und dann mit Alkohol ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen anorganischen Salze wird die wäßrig-alkoholische Lösung — eventuell neutralisiert — zur Trockne gedampft und nun mit Alkohol erschöpfend extrahiert. So ist nach unseren Erfahrungen nur zu verfahren, wenn die Substanz keine Sauerstoffperverbindungen enthält, die während

[1] Bzw. Na-Salze von Monocarbonsäuren.

des Eindampfens der wäßrig-alkoholischen Lösung die capillaraktiven Stoffe unter Umständen schon weitgehend verändern.

Von dem auf diese Weise gewonnenen Extraktrückstand stellen wir uns jeweils eine 1%ige wäßrige und eine 2%ige methanolische Lösung her, wobei man schon aus der Beschaffenheit der Lösungen gewisse Schlüsse auf die Natur der capillaraktiven Substanzen ziehen kann. So reagieren z. B. die wäßrigen Lösungen von Seifen meist, die von Alkylolaminderivaten gelegentlich gegen Phenolphthalein alkalisch. Die Lösungen von Seifen, niedrig- und mittelsulfierten Türkischrotölen, Fettsäurekondensationsprodukten mit Oxyalkylsulfosäuren, Aminocarbonsäuren und Eiweißabbauprodukten, niedrig oxäthylierten Produkten mit langem hydrophobem Rest usw. in Wasser sind oft trüb, während Alkylarylsulfonate, „Mersolate", Kondensationsprodukte von Fettsäuren mit Aminoalkylsulfosäuren und hoch oxäthylierte Produkte vollkommen klare Lösungen ergeben. Zum Nachweis der Anionaktivität benützt VAN DER HOEVE „Solidogen BSE"[1]. Wir konnten seine Eignung bestätigen, fanden aber, daß auch ternäre und quarternäre kationaktive Verbindungen[2], wie z. B. „Eulan NKFW"[3] und „Zephirol"[4] genau so gut brauchbar sind. Auch Pyridinium- sowie andere kationaktive Stoffe, z. B. „Levogen WW" geben die gleiche Reaktion[5]. Interessant ist — VAN DER HOEVE berichtet darüber nichts —, daß in den meisten Fällen sich der zuerst an der Eintropfstelle auftretende Niederschlag wieder löst, daß dann allmählich ein Maximum der Ausfällung auftritt, dem bei weiterer Reagenszugabe eine mehr oder minder vollständige Auflösung des Niederschlags folgt. Das heißt, daß die dabei entstehenden Anion-Kation-Fällungen sowohl in der Lösung eines anion- als auch eines kationaktiven Salzes löslich sind. Diese Löslichkeit hängt, wie wir fanden, sehr stark von der Konstitution der beiden Bestandteile der Anion-Kation-Verbindung[6] ab, so daß man daran denken kann, darauf Methoden zur Konstitutionsermittlung, sowie zur Gehaltsbestimmung zu gründen. Wir werden demnächst darüber berichten.

Den Reaktionsverlauf kann man in der Weise darstellen, daß das große Kation (Z = Zentralatom) der kationaktiven Verbindung mit dem großen Anion der anionaktiven Verbindung zu einer wasserunlöslichen Kation-Anion-Verbindung zusammentreten und ausfallen nach der Gleichung:

---

[1] Farbwerke Casella, Mainkur.

[2] Nach Abschluß unserer Arbeiten fanden wir (Seifen-Öle-Fette-Wachse, **75**, 305 [1949]) eine Mitteilung von Dr. N., daß anionaktive Stoffe mit quarternären Ammoniumsalzen unter stöchiometrischen Verhältnissen reagieren.

[3] Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

[4] Farbenfabriken Bayer, Leverkusen u. BASF, Ludwigshafen a. Rh.

[5] Auch Diazoniumsalze gehören zu den kationaktiven Verbindungen.

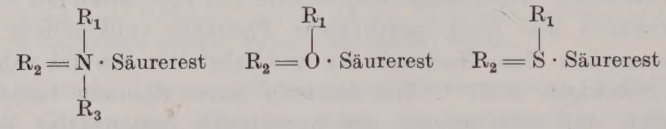
[6] Und auch von der der lösenden Verbindung.

$$\left[\times \text{R—Z}\right]^{+} \cdot \text{Säurerest}_1^{-} + \text{R}^1\text{-Säurerest}_2^{-} \cdot \text{Me}^{+} =$$

$$\left[\times \text{R—Z}\right] \text{— Säurerest}_2 \text{— R}^1 + \text{Säurerest}_1^{-} \cdot \text{Me}^{+}$$

Wir fanden weiter, daß auch „Luresin“[1] ebenfalls mit allen anionaktiven, nicht dagegen mit den kationaktiven und nicht ionogenen Verbindungen Fällungen ergibt[2].

Dieser für die experimentell bewiesene und analytisch ausnutzbare gegenseitige Ausfällung anion- bzw. kationcapillaraktiver Verbindungen angenommene Reaktionsverlauf erinnert daran, daß auch Diarylmethan-, Triarylmethan-, Xanthen-, Acridin-, Chinolin-, Chinonimin-, Azin- und Thiazinfarbstoffe mit den charakteristischen Atomgruppierungen:



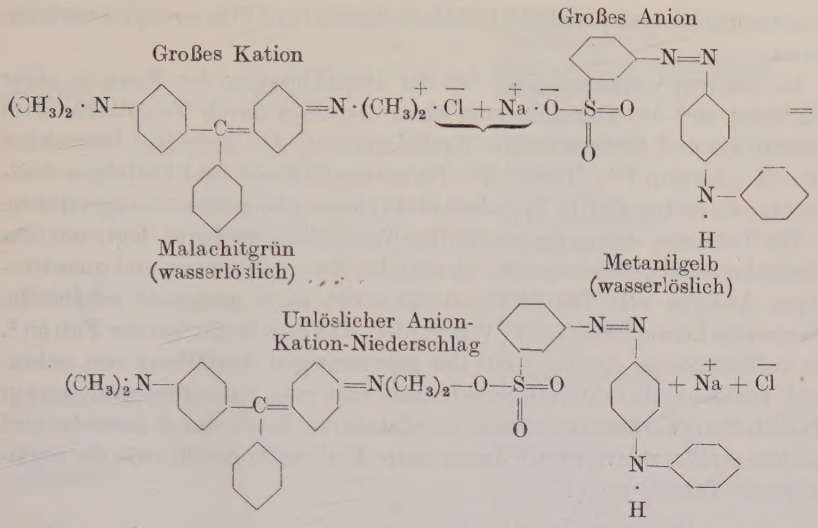
anionaktiven Farbstoffen gegenüber kationaktiv wirken. Umgekehrt werden sich $-SO_3Na$ bzw. $-CO_2Na$-Gruppen tragende Farbstoffe, also in der Hauptsache alle entsprechenden Azofarbstoffe einschließlich der Stilben-, Pyrazolon-, Chinolin- und Thiazolfarbstoffe kationaktiven Farbstoffen gegenüber anionaktiv verhalten, d. h. sie müßten sich in wäßriger Lösung gegenseitig ausfällen. Das trifft auch in weitestem Umfange zu. Als Beispiele seien genannt die Paare Erythrosin J, Tartrazin, Naphtholschwarz B, Thiazinrot R, Naphtholgrün B, Alizarindirektblau AII G und Palatinechtbraun NC einerseits und Auramin andererseits. Weiter Naphtholgelb SXX, Chlorantinlichtbraun BRLL, Chrysoin SGX, Cochenillerot A und Chinolingelb O mit Krystallviolett, Kongorot und Primulin A mit Methylenblau, Thiazinrot B mit Brillantgrün, Chikagoblau B und Palatinechtbraun NC mit Pyronin, Naphtholschwarz B mit Pinakryptolgrün, Erythrosin J und Kongorot mit Safranin T und schließlich Naphtholgrün B mit Malachitgrün (in 5%iger bzw. gesättigter wäßriger Lösung). Auch hier wird das große Kation der basischen durch das große Anion der sauren Farbstoffe blockiert und ein unlöslicher Anion-Kation-Farbstoff ausgefällt[3]. Für das Paar Metanilgelb—Malachitgrün sei die Reaktionsgleichung hier angeführt:

---

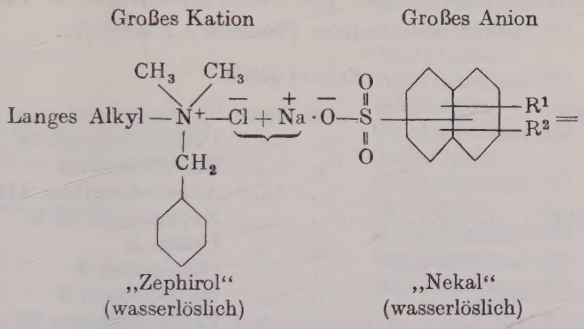
[1] BASF. Ludwigshafen a. Rh.

[2] Dasselbe gilt von Nitron in essigsaurer Lösung, Leukotrop O u. W (Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid) und Antistin der CIBA (Antiallergicum, 2-Phenylbenzylaminomethylimidazolinhydrochlor.).

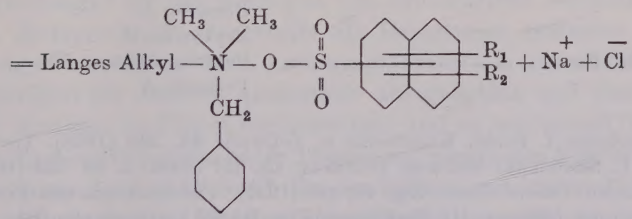
[3] Von dieser Eigenschaft macht man gelegentlich bei der Herstellung gebrochener Mischfarblackstoffe Gebrauch. Vgl. ULLMANN: Enzyklopädie der techn. Chemie, 2. Aufl., V, 90. Berlin-Wien: Urban u. Schwarzenberg 1930.



und ihr zum Vergleich das Paar „Zephirol"–„Nekal" gegenübergestellt:[1]



Unlöslicher Anion-Kation-Niederschlag



Die Ausfällung der unlöslichen Anion-Kation-Komplexe erfolgt meist in so glatter und quantitativer Weise, daß man die Farbstoffpaare

[1] Vgl. Reychler u. H. Bertsch, die Triäthylcetylammoniumcetylsulfat, Laurylpyridiniumlaurat und Laurylpyridiniumlaurylsulfat beschreiben. Angew. Chem. **48**, 53 (1935) und ebenda **47**, 424 (1934).

gegenseitig bis zum praktisch farblosen Auslauf auf Filtrierpapier titrieren kann.

G. SCHWEN[1] unterscheidet bei der Beeinflussung der Egalität einer Färbung und der Durchfärbung eines Gewebes durch Textilhilfsmittel faseraffine und farbstoffaffine Egalisiermittel. Als faseraffin bezeichnet er z. B. „Igepon T", „Leonil S", Palmitinsulfosäure und Fettalkoholsulfonate; als farbstoffaffin Fettalkoholäthylenoxydkondensationsprodukte.

Die Tatsache, daß es farbstoffaffine Textilhilfsmittel gibt, legte uns den Gedanken nahe, zu versuchen, ob man bei der qualitativen und quantitativen Analyse von Textilhilfsmitteln nicht auch geeignete organische Farbstoffe heranziehen kann. Wir fanden, daß dies in der Tat der Fall ist[2]. In vollkommener Analogie mit der gegenseitigen Ausfällung von anion- und kationcapillaraktiven Substanzen und von basischen und sauren Farbstoffen, werden auch anion-capillaraktive Stoffe durch basische und kation-capillaraktive Stoffe durch saure Farbstoffe gefällt, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Fällbarkeit von kation-capillaraktiven Verbindungen durch anionaktive (saure) und von anion-capillaraktiven Verbindungen durch kationaktive (basische) Farbstoffe.

	Es wird gefällt		
„Eulan NKFW"	z. B.	durch	Chlorantinlichtbraun BRLL
	„	„	Palatinechtbraun NC
	„	„	Naphtholgrün B
	„	„	Alizarindirektblau AIIG
„Solidogen BSE"	„	„	Naphtholgelb SXX
	„	„	Uranin A
	„	„	Chikagoblau B
„Zephirol"	„	„	Naphtholgrün B
	„	„	Palatinechtbraun NC
	„	„	Naphtholschwarz B
„Levogen WW"	„	„	Naphtholgelb SXX
	„	„	Primulin A
	„	„	Erythrosin J
„Peregal OK-Base"	„	„	Palatinechtbraun NC
	„	„	Primulin A

[1] Monatshefte f. Seide, Kunstseide u. Zellwolle **43**, 360 (1938). Vor ihm tat das schon C. SCHÖLLER: Melliand Textilber. **15**, 357 (1934) u. **18**, 234 (1937). Vgl. auch E. VALKÓ: Österr. Chem. Ztg. **40**, 465 (1937). (Arbeiten aus den Forschungslaboratorien der früheren IG. Farbenindustrie BASF Ludwigshafen/Rh).

[2] Nachträglich wurde uns bekannt, daß A. HARTMANN (interner Laborbericht BASF Ludwigshafen/Rh. vom 23. Juni 1943) schon Siriusrot 4B zur Titration von „Soromin FL" bis zum Koagulationspunkt benutzt hat.

S. R. EPTON: Nature **160**, 795 (1947) titriert anioncapillaraktive Stoffe mit quarternären Ammoniumverbindungen unter Schütteln mit Chloroform und Methylenblau als Indicator.

„Sapamin CH“	z. B. durch		Congorot
	„	„	Naphtholgrün B
	„	„	Chlorantinlichtbraun BRLL
„Peregal K“	„	„	Naphtholgelb SXX
	„	„	Erythrosin J
„Luresin“	„	„	Chinolingelb O
	„	„	Congorot
	„	„	Safranin T
	„	„	Naphtholgrün B
	„	„	Erythrosin J
	„	„	Heliogenblau SBL
„Nekal BX“[1]	„	„	Brillantgrün
	„	„	Methylenblau
	„	„	Auramin
	„	„	Pinakryptolgrün
„Nacconol E“	„	„	Safranin T
	„	„	Rhodulinorange NO
	„	„	Brillantgrün
„Mersolat“	„	„	Safranin T
	„	„	Brillantgrün
	„	„	Rhodulinorange NO
Seife	„	„	Malachitgrün
	„	„	Pinakryptolgrün
	„	„	Rhodulinorange NO
Fettalkoholsulfonate	„	„	Methylenblau
	„	„	Rhodulinorange NO
	„	„	Brillantgrün
Sulfierte Öle (auch hochsulfierte)	„	„	Rhodulinorange NO
Sulfobernstein- u. Sulfophthalsäureester	„	„	Brillantgrün
	„	„	Rhodulinorange NO
Dicarbonsäuremonoester	„	„	Brillantgrün
	„	„	Rhodulinorange NO
„Igepon A“	„	„	Rhodulinorange NO
„Igepon T“	„	„	Rhodulinorange NO.

Als sehr empfindlich hat sich die Verwendung von Naphtholgelb SXX und Heliogenblau SBL für den Nachweis von kation- und die von Rhodulinorange[2] für den Nachweis von anionaktiven Verbindungen erwiesen. Entsprechende Farbstoffe als Reagenzien gestatten z. B. aus Mischungen von anion- bzw. kationcapillaraktiven mit nichtionogenen Verbindungen die ersteren quantitativ abzuscheiden und abzufiltrieren und die letzteren im Filtrat nachzuweisen und zu bestimmen, wenn man mit den Farbstofflösungen unter Tüpfeln auf geeignetes Filtrierpapier bis zum farblosen Auslauf titriert[3]. Bei der Fällung mit anion- bzw. kationcapillaraktiven Stoffen hat man diese Möglichkeit nicht, weil man den Endpunkt der Ausfällung nicht einfach bestimmen kann. Besonders

[1] Die Nekale waren die ersten vollsynthetischen Textilhilfsmittel. Erfinder Dr. F. Günther, DRP 336558 (1925), BASF Ludwigshafen/Rh.

[2] BASF, Ludwigshafen a. Rh.

[3] Es ist dabei manchmal zweckmäßig, Kochsalz oder ein anderes Salz zuzusetzen.

schöne farblose Ausläufe ergaben z. B. Brillantgrün für anion-, Cochenillerot A und Heliogenblau SBL für kationcapillaraktive Verbindungen[1].

Nach den bis jetzt mitgeteilten Befunden mußte sich diese Ausfällreaktion zwischen großem Kation und großem Anion sicher nicht nur auf capillaraktive Verbindungen und Farbstoffe erstrecken, sondern allgemein gültig sein. Es wird nur darauf ankommen, ob die entsprechenden Anionen und Kationen bei ihrem Zusammentritt ein schwer- bzw. unlösliches Salz ergeben. Diese Vermutung ließ sich in weitem Umfange bestätigen, wie die folgende Tabelle zeigt:

Kationcapillaraktive[2] *Verbindungen werden ausgefällt durch die Alkalisalze*[3] *von z. B.:*

Benzoesäure
Phthalsäure
Naphthalsäure
Naphthoesäure
β-Oxynaphthoesäure
Sulfanilsäure
Anthranilsäure
Hippursäure
p-Amidobenzoesäure
4'Nitro-4-Amino-diphenylamin-2'-sulfosäure
Chinizarin-2-sulfosäure
„Tamol NNO" / „Neradol ND"[4]
Sulfosalicylsäure
Trichloressigsäure
Salicylsäure
p-Dimethylamidobenzoesäure
Adipinsäure
Bernsteinsäure
Butantetracarbonsäure
p-Amidosalicylsäure
Isatinessigsäure
1-Amido-4-Brom-anthrachinon-2-sulfosäure
1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure (H)
Polyacrylsäure
„Katanol O"[5]
Phenol (als Typ)
Phenolnatrium

[1] W. ENDER u. A. MÜLLER, BASF Ludwigshafen/Rh., haben über die Vorgänge beim Färben der Wolle mit Palatinechtfarbstoffen (saure, Chrom in komplexer Bindung enthaltende Farbstoffe) berichtet. Melliand Textilber. **19**, 65, 181 u. 272 (1938). Wir wollen das Verhalten auch dieser Farbstoffe zu den verschiedenen Typen capillaraktiver Verbindungen prüfen, um daraus evtl. Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge bei der Bindung der Palatinechtfarbstoffe an die Wollfaser zu ziehen.

[2] Zum Teil nur die ternären und quarternären Verbindungen.

[3] Auch durch andere lösliche Salze und teilweise auch durch die freien Säuren.

[4] Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Naphthalinsulfosäuren.

[5] Schwefelungsprodukte von Phenol, Kresol und ihren Derivaten.

Krystallose[1] (als Typ)
Harnsäure (als Typ)
Oxyphenylchinolindicarbonsäure
Pikrinsäure
2-4-Dichlorphenoxyessigsäure
Gerbsäure
Phenylhydrazin-2-sulfosäure
Pikrolonsäure
Anthraflavinsäure
2,3,6-Naphtholdisulfosäure (R)
2,6-Naphtholsulfosäure (Schäffer)
Cellulosexanthogensäure
Celluloseglykolsäure (Tylose)[2]
Pektin
Monochloressigsäure usw.

Wir haben diese Beispiele[3] nur abtastend herausgegriffen (sie lassen sich sicher zahlreich vermehren) und beabsichtigen sie für analytische Zwecke weiter zu untersuchen. Soweit in obigen Beispielen für einzelne kationcapillaraktive Verbindungen Ausnahmen bestehen, werden wir später bei der Untersuchung dieser Gruppe noch darauf zurückkommen.

Außer diesen organischen Reagenzien auf kationcapillaraktive Verbindungen gibt es aber auch anorganische Fällungsmittel. Daß „Eulan NK“[4] (Triphenyl-3,4-Dichlorbenzylphosphoniumchlorid) mit Jodlösung titriert werden kann und daß es durch „Eulan neu“[4] (Di-[1,1′ Oxy-2,2′-4,4′ Chlor]-2-sulfophenylmethan) quantitativ ausgefällt wird, haben J. W. Gross und E. v. Roll[5] schon gezeigt. Karl Heidler[6] bestimmt „Eulan NK und NKF“ durch Fällung mit Jodkalium. Nach Hermann Roth[7] gibt „Eulan neu“ mit Kupfertetraminsulfat moosgrün gefärbte Komplexverbindungen, während „Eulan NK“ Jodlösung addiert. E. Flotow[8] berichtet, daß quarternäre Ammoniumverbindungen mit Lauge NH_3 abspalten und in 1%iger Lösung Niederschläge ergeben mit Salpetersäure, den meisten Alkaloidfällungsreagenzien, Nesslers Reagenz, Bromwasser,

[1] Benzoesäuresulfinidnatrium. 2 H_2O (Saccharin).

[2] Neu, Richard: Fette u. Seifen **52**, 23 (1949), berichtet gleichzeitig und unabhängig von uns über die Fällung dieser Säure durch langkettige quarternäre Ammoniumverbindungen (Zephirol), während wir die allgemeine Fällbarkeit dieser Säure mit großem Anion durch Verbindungen mit großem Kation, also z. B. auch durch „Levogen WW“, „Luresin“ und basische Farbstoffe erkannten.

[3] Wir wollten sie bringen für Naturstoffe und Farbstoffe, Zwischenprodukte, Wuchsstoffe, Vitamine und Pharmazeutika, um auf die allgemeine Bedeutung der hier gebrachten Reaktionen hinzuweisen.

[4] Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Vgl. H. Stötter, Angew. Chem. **59**, 145 1947).

[5] Melliand Textilber. **21**, 525 (1940).

[6] Melliand Textilber. **21**, 407 (1940).

[7] Klepzig's Text. T. **4**, 129 (1938).

[8] Pharmaz. Zentralhalle **1942**, 181.

Trichloressigsäure, Perchlorsäure, Ammoniumpersulfat, Ferro- und Ferricyankalium. Wir haben darüber hinaus noch zahlreiche anorganische Fällungsreagenzien gefunden, die in der folgenden Tabelle mit verzeichnet sind:

Kationcapillaraktive[1] *Verbindungen werden gefällt durch* z. B. (zum Teil auch durch andere Salze und durch die freien Säuren):

Ammoniummolybdat	*Platinchlorid*	Kaliumpermanganat
Ammoniumkobaltrhodanid[2]	*Goldchlorid*	Ferrocyankalium
Ammoniumrhodanid	Kobaltchlorür	*Ferricyankalium*
Ammoniumjodid	MOHRsches Salz	Natriummetaphosphat
Ammoniumbromid	*Nitroprussidnatrium*	Natriumselenit
Ammoniumbromat	Natriumcyanat	*Jod-Jodkali* (KJ_3)
Ammoniumbichromat	Natriumchlorat	*Brom-Bromkali* (KBr_3)
Ammoniumchromat	*Natriumperchlorat*	Jodwasser (J)
Ammoniumnitrat	Salpetersäure	*Bromwasser* (Br)
Ammoniumpersulfat	Natriumazid	*Kieselwolframsaures Natrium*
Ammoniumsillicofluorid	Natriumthiosulfat	*Phosphorwolframsaures Natrium*
Ammoniumwolframat	Natronlauge	*Phosphormolybdänsaures Natrium*
Ammoniumoxalat	Brechweinstein	*Phosphormolybdänwolframsaures Natrium*
Nesslers Reagenz	*Mayers Reagenz*	
Ammon-metavanadat	Natriumfluorid	*Dragendorffs Alkaloid-Reagens*
		usw.

An Stelle der angegebenen Salze können auch andere wasserlösliche Salze der betreffenden Säuren verwendet werden. Die in Kursivdruck angeführten Reagenzien fällten sämtliche von uns untersuchten kationcapillaraktiven Verbindungen, die anderen nur zum Teil. Dadurch ist eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Verbindungen möglich, worauf noch zurückgekommen wird.

Zum Nachweis von kationcapillaraktiven Stoffen benutzt VAN DER HOEVE[3] „Resolin B", das etwa dem „Nekal BX" entspricht, also ein anioncapillaraktiver Stoff ist. Wir haben gezeigt, daß es außer „Solidogen BSE" und „Resolin B" (das erstere kation-, das letztere anioncapillaraktiv) zum Nachweis dieser beiden Gruppen capillaraktiver Stoffe noch eine große Anzahl organischer und anorganischer Reagenzien gibt und fassen dieses Ergebnis zur besseren Übersicht noch einmal in einer allgemeinen Tabelle zusammen[4].

Die meisten Reaktionen werden von den nichtionogenen Verbindungen nicht gegeben und von ihnen auch nicht gestört. Ausnahmen sollen später erörtert werden.

Man sollte nach dem Gesagten eigentlich erwarten, daß kation- und anionaktive Substanzen, wenn sie wasserlöslich sind, nicht nebeneinander

[1] Zum Teil nur die ternären und quarternären Verbindungen.

[2] Dieses Reagens wurde von H. WEBER zum Nachweis von Alkoholen, Ketonen und Estern in Lösungsmitteln vorgeschlagen. Praktische Lösungsmittelanalyse, Verlag J. Ambrosius Barth, Leipzig 1936, S. 3.

[3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **67**, 649 (1948).

[4] VAN DER HOEVE weist auch schon darauf hin, daß im Prinzip nicht nur „Resolin B", sondern alle anionaktiven Textilhilfsmittel verwendet werden können.

vorhanden sein können. Wir haben aber schon oben auf unsere Beobachtung aufmerksam gemacht, daß sowohl wenig kationaktive Substanz mit viel anionaktiver Substanz und umgekehrt, auch nach dem Eindampfen

Fällungsmittel für kation- und anioncapillaraktive Stoffe.

Es werden wechselseitig gefällt	durch
Kationcapillaraktive Verbindungen	Anioncapillaraktive Verbindungen Saure Farbstoffe mit großem Anion Organische Karbon- und Sulfosaure Salze mit großem Anion (Tab. S. 114 u. 115) Anorganische u. organischer Verbindungen mit geeignetem Anion (Tab. S. 114—116)
Anioncapillaraktive Verbindungen	Kationcapillaraktive Verbindungen Basische Farbstoffe mit großem Kation Organische Verbindungen mit großem Kation Anorganische Verbindungen mit großem Kation, z. B. Tonerdeverbindungen

ihrer Lösungen zur Trockene wieder klare Lösungen ergeben. Versetzt man z. B. 1 Vol. Teil einer wäßrigen 1%igen Lösung von „Nekal BX" mit etwa 7 Vol. Teilen 1%iger Zephirollösung, so geht der anfänglich entstandene Niederschlag vollständig in Lösung. Die klare Lösung enthält 0,125 Vol.% „Nekal BX" und 0,875 Vol.% „Zephirol". Sie gibt mit „Solidogen", „Eulan NKFW", „Zephirol" usw. keinen Niederschlag und keine Trübung, würde also nach dem bisher Gesagten als anionaktivfrei bezeichnet werden, obwohl sie das anionaktive „Nekal" (allerdings in Form einer Anion-Kation-Verbindung im Überschuß einer kationaktiven Verbindung gelöst) enthält und obwohl man das „Nekal" nach den später mitgeteilten Proben ohne weiteres nachweisen kann. Der Überschuß des „Zephirols" läßt sich glatt mit einer anionaktiven Substanz z. B. „Nekal BX" nachweisen. Es ist gut, daß in einem solchen Falle die anorganischen Reagenzien auf anionaktive Substanzen nicht versagen. Zwar nicht mit essigsaurer Tonerde, „Tonalon G" und „Curtaform", aber mit „Blancorol B" entsteht eine Fällung und somit ist auch in diesem Falle der Nachweis der anionaktiven Substanz sichergestellt[1]. Die Größe des Überschusses einer bestimmten kation- bzw. anionaktiven Verbindung, die erforderlich ist, um eine bestimmte Menge Anion-Kation-Verbindung zu lösen, hängt außer von der Temperatur und der Konzentration, sehr stark ab von der Natur des Kations bzw. Anions, gibt also Aufschluß über diese und ist sie bekannt, über ihre Menge. So ist z. B. bei „Nekal BX" fast die dreifache Menge „Zephirol" zum Lösen erforderlich, als bei einer

[1] Die Geeignetheit von essigsaurer Tonerde, „Tonalon G" und „Blancorol B" (feste, wasserlösliche, basische Tonerden der BASF Ludwigshafen) und von „Curtaform" (ebenso der Curta u. Co., Berlin-Britz) zum Nachweis und zur Fällung anioncapillaraktiver Stoffe wurde von uns neu gefunden.

Seife oder bei Benzylnaphthalinsulfosäure oder „Witopal", gegen die 1½fache bei Phenylmepasinsulfosäure. Wir nützen diese Reaktion zur qualitativen und quantitativen Analyse aus. Man kann so verfahren, daß man eine bestimmte Menge anionaktiver Substanz vorlegt und mit einer kationaktiven Substanz bekannter Konzentration titriert, bis die anfangs entstandene Fällung sich wieder gelöst hat. Man kann aber — und das ist der besseren Erkennung des Endpunktes wegen meist vorzuziehen — auch eine bestimmte Menge kationaktiver Substanz bekannter Konzentration vorlegen und mit der anionaktiven Substanz titrieren, bis eben eine deutlich erkennbare Trübung (Opalescenz) auftritt.

Auch der umgekehrte Fall ist realisierbar. Versetzt man z. B. eine Seifenlösung tropfenweise mit einer Eulanlösung, so daß der an der Eintropfstelle auftretende Niederschlag sich immer wieder löst und Seife im Überschuß ist, oder legt man eine Eulanlösung vor und titriert man mit einer Seifenlösung hinein, so daß kein bleibender Niederschlag entsteht, so erhält man in beiden Fällen klare Lösungen, die die anionaktive Seife im Überschuß und außerdem (in Form der entsprechenden Anion-Kation-Verbindung) auch das kationaktive Eulan enthalten. Während man nun aber durch die Prüfung auf capillaraktives Anion die Seife einwandfrei nachweisen kann, fällt die Prüfung auf kationaktive Substanzen negativ aus. Man muß zu ihrem Nachweis, genau wie im vorher beschriebenen umgekehrten Fall, eine besondere Probe zu Hilfe nehmen, nämlich z. B. die Jodprobe, deren Beschreibung später erfolgt.

Durch die bis jetzt beschriebenen Reagenzien ist der Nachweis, ob eine kation- oder anionaktive Substanz vorliegt, ohne Weiteres zu erbringen. Ist weder die eine noch die andere vorhanden, die Substanz aber deutlich capillaraktiv, so kann nur eine nichtionogene Verbindung vorliegen[1]. Andernfalls kann aber neben einer anion- bzw. kationcapillaraktiven immer noch eine nichtionogene Verbindung vorhanden sein. Wir suchten deshalb nach einer Möglichkeit, letztere direkt neben den beiden anderen Gruppen nachzuweisen. Geeignet dazu erschien uns zunächst eine von C. BOYD SHAFFER und F. H. CRITCHFIELD[2] zur quantitativen Bestimmung größerer und kleinster Mengen von festen Polyäthylenglykolen (Carbowax Compounds) in biologischem Material angegebene Methode der Fällung solcher Produkte in salzsaurer Lösung durch Kieselwolfram- bzw. Phosphormolybdänsäure in Gegenwart eines Schwermetallkations, als welches sie praktisch nur Barium in Form von Bariumchlorid verwenden. Eine Erklärung des Reaktionsmechanismus geben SHAFFER und CRITCHFIELD nicht. Sie stellten nur fest, daß Glykokoll, Tyrosin, Cystin, Cystein, Cholin, Kreatinin, Harnsäure, Allantoin, Phenol, Brenzkatechin und Hydrochinon bei ihren Analysenbedingungen keine Fällungen er-

[1] Allerdings nur als zunächst noch unbewiesene Annahme.

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **19**, 32 (1947).

geben. Sie berichten weiter, daß auch Phosphorwolframsäure in gleicher Weise wirke, und daß Kieselwolframsäure (von den beiden anderen Heteropolysäuren fehlen Angaben) in salzsaurer Lösung allein mit den niederen Polyglykolen (Mol.-Gew. bis 414 = Nonaäthylenglykol) keine Fällung ergebe. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bariumchlorid fängt die Fällung mit Kieselwolframsäure bereits beim Pentaäthylenglykol (Mol.-Gew. 238) an. Die mit Salzsäure und den Heteropolysäuren entstandenen Niederschläge sind öliger Natur; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium- oder Ammoniumionen sind sie fest und filtrierbar. Die mit Bariumchlorid entstandenen Niederschläge sind chlorfrei.

Da wir, wie zu erwarten war, feststellten, daß auch die kationcapillaraktiven Substanzen mit den Heteropolysäuren unter den Bedingungen von SHAFFER und CRITCHFIELD positiv reagierten, die Reaktion also nicht spezifisch für nichtionogene Verbindungen ist, untersuchten wir sie etwas genauer, um ihren Reaktionsmechanismus aufzuklären und sie womöglich so zu modifizieren, daß sie für nichtionogene Verbindungen spezifisch würde. Zunächst stellten wir fest, daß die kationcapillaraktiven Verbindungen mit den verschiedensten Heteropolysäuren selbst und nicht nur mit ihren Alkali- oder Ammoniumsalzen ohne Anwesenheit von Salzsäure und Bariumchlorid positiv reagierten nach der Gleichung:

$$\text{Capillaraktives Kation}^+ \cdot \text{Säurerest}^- + \text{H}^+ \text{(bzw. Me}^+\text{)} \cdot \text{Anion der Heteropolysäure} = \text{Säurerest}^- + \text{H}^+ \text{(bzw. Me}^+\text{)} + \underbrace{\text{Capillaraktives Kation} - \text{Anion der Heteropolysäure}}_{\text{Unlöslicher Niederschlag}}$$

Wir nahmen daher an, daß die Polyäthylenglykole die von SHAFFER und CRITCHFIELD beschriebene, aber nicht aufgeklärte Reaktion nur deshalb geben, weil sie durch den Salzsäure- bzw. Bariumchloridzusatz in erster Reaktionsphase in kationcapillaraktive Verbindungen, nämlich wasserlösliche Polyoxoniumsalze übergeführt werden[1]:

$$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + x\,\text{Me}^+\text{Cl}^- = \left[\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \overset{\overset{\text{Me}}{|}}{\text{O}} \cdot \text{CH}_2)_x\, \text{CH}_2 \cdot \text{OH}\right]^+ \cdot \text{Cl}_x^-,$$

die dann in zweiter Phase mit den Heteropolysäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalzen nach dem allgemeinen Reaktionsschema:

$$\left[\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \overset{\overset{\text{Me}}{|}}{\text{O}} \cdot \text{CH}_2)_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}\right]^+ \cdot \overline{\text{Cl}}_x +$$

$$x\,\text{H}^+\text{(Me}^+\text{)} \cdot [\text{Anion der Heteropolysäure}]_y = x\,\text{H}^+\text{(Me}^+\text{)} + x\,\overline{\text{Cl}} +$$

$$\underbrace{\left[\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \overset{\overset{\text{Me}}{|}}{\text{O}} \cdot \text{CH}_2)_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}\right] - [\text{Anion der Heteropolysäure}]_y}_{\text{Unlöslicher Niederschlag}} \text{ reagieren.}$$

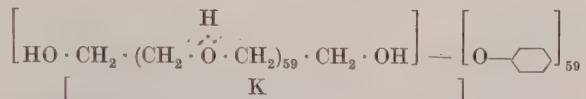
[1] Wir stellten fest, daß auch Polyalkylenaddukte, die von SHAFFER und CRITCHFIELD nicht erwähnt werden, dieselbe Reaktion geben.

Die Richtigkeit unserer Annahme bewiesen wir durch folgende Versuche, die wir zunächst mit einem Hexacontaäthylenglykol (festes Wachs vom Mol.-Gew. 2658) in 1%iger wäßriger Lösung und mit gegen Methylorange neutral gestellter 5%iger Phosphormolybdänsäure durchführten. Während diese Heteropolysäure alle von uns untersuchten kationcapillaraktiven Substanzen ohne Salzsäure- und Bariumchloridzusatz sofort fällte, bewirkte sie mit dem Äthylenpolyglykol (2658) keine Fällung. Auch Salzsäure und Bariumchlorid, jedes Reagens für sich allein und zusammen, ließen die wäßrige Polyäthylenglykollösung anscheinend völlig unverändert. In Wirklichkeit bilden sich aber dabei die oben aufgeführten löslichen kationaktiven Polyäthylenoxoniumsalze (wozu schon Salzsäure oder Bariumchlorid allein genügt), die nun z. B. mit Phosphormolybdänsäure als typischem Reagens hierauf unter Niederschlagsbildung reagieren. Wie wir erwarteten, gibt nicht nur Salzsäure diese Reaktion, sondern z. B. auch Brom- und Jodwasserstoffsäure, Perchlor-, Schwefel-, Phosphor-, Salpetersäure, Benzoe-, Phthalsäure, Essig-, Monochloressig-, Ameisen-, Hippur-, Salicyl-, Butantetracarbon-, Adipin-, Bernstein-, Fumar-, Malein-, Sulfanil-, p-Amidosalicylsäure, p-Amidobenzoesäure, Pikrinsäure und Benzoesäuresulfimid[1]. Bei diesen Versuchen ist es zweckmäßig, die verwendeten Säuren zu der Lösung des Polyäthylenglykols zu geben und einige Augenblicke einwirken zu lassen (eventuell unter Erwärmen und wieder Abkühlen), bevor man die Phosphormolybdänsäure zufügt. Man erhält dann die Fällung schöner und früher, als wenn man umgekehrt verfährt. Andererseits kann man durch das umgekehrte Verfahren direkt experimentell zeigen, wie die Bildung dieser Polyoxoniumverbindungen — über deren Existenz wir bis jetzt in der Literatur nichts fanden[2] — eine Zeitreaktion ist. Bei den meisten der genannten Säuren tritt die sehr starke Fällung sofort nach dem Zusatz der ersten Tropfen Phosphormolybdänsäure ein, bei manchen dauert die Fällung einige Zeit, so z. B. bei Benzoesäure, Pikrinsäure, Salicylsäure, Oxalsäure, p-Amidobenzoesäure und Phosphorsäure und ist auch dann sicher noch nicht vollständig. Wir erklären uns diese Tatsache damit, daß die Verdrängung des Anions der Polyoxoniumverbindung durch das fällende Anion eine Gleichgewichtsreaktion ist, wobei die Lage des Gleichgewichts sehr stark von der Natur der reagierenden Anionen und dem Löslichkeitsprodukt der entstehenden Kation-Anion-Verbindung abhängt. Wenn diese Erklärung zutrifft, dann mußten sich auch Ver-

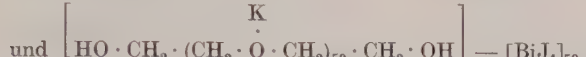
[1] Auch Halogen-Alkyle, wie z. B. Chloräthyl bilden, wie wir fanden, mit Polyäthylenglykolen oder Polyäthylenoxydaddukten Polyoxoniumverbindungen, die dann mit den Heteropolysäuren als ternäre Verbindungen Niederschläge ergeben. Auch Alkohole, Merkaptane, Alkylester usw. sollten solche Polyoxoniumverbindungen liefern. Wir wollen dies noch nachprüfen.

[2] Siehe auch Seite 126—129.

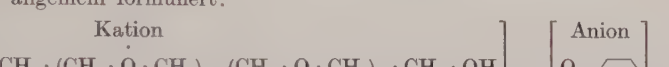
bindungen finden lassen, die bei der Bildung der Polyoxoniumverbindung zugleich auch als fällende Anionen wirken. Es gelang uns in der Tat, dafür einige Beispiele aufzufinden: Die wässerige Lösung z. B. des Polyäthylenglykols (Mol.-Gew. 2658) wird direkt in eine Oxoniumverbindung übergeführt und zugleich gefällt z. B. durch Lösungen von Trichloressigsäure, Phenol, Phenolnatrium, Resorcin, Monochlorresorcin, Bromhydrochinon, p-Kresol, KJ_3 u. HJ_3, KBr_3 u. HBr_3 und $KBiJ_4$, d. h. z. B. die Verbindungen:



und



oder besser allgemein formuliert:



sind solche schwerlöslichen Kation-Anion-Verbindungen.

Wir möchten die beiden ersten, nur der besseren Anschaulichkeit wegen mit bestimmten Zahlenindices versehenen Formeln also nicht so verstanden wissen, daß nun z. B. in einem Hexacontaglykol alle 59 Äthersauerstoffe in Oxoniumsauerstoffe übergeführt (oxoniert) sein müssen. In welchem Ausmaß das der Fall sein wird, hängt unserer Meinung nach sehr stark von der chemischen Natur und der Größe sowohl des Oxoniumsalzbildners, als auch von der des fällenden Agens ab, wobei zu erwarten ist, daß kleinere und einwertige Säurereste aus den Oxoniumsalzen leichter durch die fällenden Anionen verdrängt werden und daß wiederum weniger sperrige, aber fällungsaktive Anionen in stärkerem Maße fällend wirken. Wir haben aus den Analysenangaben von Shaffer und Critchfield für den Fall der Fällung eines Carbowax (4000) mit Silicowolframsäure in Gegenwart von Salzsäure und Bariumchlorid errechnet, daß in diesem Falle auf ungefähr jeweils 5,5 Äthylenoxydmoleküle zwei Sauerstoffatome in Oxoniumsalze übergeführt oder wenigstens als solche gefällt werden, d. h., daß der Oxonierungsgrad 36,5% ist. Weiter ließ sich errechnen, daß — zunächst nur in diesem Falle — von 24 dritten Sauerstoff-Liganden 10 Wasserstoffatome und 7 Bariumatome sein mußten. Nachfolgende Tabelle möge das erläutern:

Wir erwähnten oben schon, daß Polyäthylenglykole[1] außer mit den Heteropolysäuren (unter Zusatz von HCl und Bariumchlorid) auch mit anderen aktive Kationen fällenden Reagenzien Niederschläge ergeben. Es erschien uns deshalb interessant, einen solchen Fall einmal quantitativ zu untersuchen. Zunächst zogen wir die mit Kaliumbromid-Bromlösung

[1] Und deren Addukte, z. B. Äther, Ester usw.

Die analytischen Angaben von SHAFFER u. CRITCHFIELD lauten		Unsere Berechnung mit Oxonierungsgrad[1] 36,5% u. Verhältnis H : Ba = 10 : 7 ergibt folgende theoretischen Werte	
Carbowax (4000)		*Beliebiges Polyglykol* mit mind. 5,5 Äthylenoxydmolekülen	
Der Niederschlag enthält:	C : 11,69% H : 2,16%	Der Niederschlag muß enthalten:	C : 12,2 % H : 2,1 %
und ergibt Glührückstand (Oxyde von Ba, Si u. W):	77,23%	Glührückstand (berechnet):	80,0 %
Gehalt an Ba im Glührückstand:	9,27%	Ba im Glührückstand (berechnet):	9,15%
Auf 1 Gew.-Teil Polyglykol Teile Glührückstand:	3,66%	Auf 1 Gew.-Teil Polyglykol Teile Glührückstand (berechnet):	3,55%

entstehenden orangegelben Niederschläge heran[2]. Es zeigte sich aber, daß die dabei auftretenden Fällungen öliger Natur sind und ihr über das KBr hinaus gebundenes Brom (Br_2) schon beim Lagern an der Luft sehr rasch unter Zerfall des ganzen Moleküls abgeben. Von der entsprechenden Jodverbindung erhofften wir uns größere Beständigkeit, die sie auch in der Tat zeigte. Wir fällten eine etwa 0,1%ige wässerige Lösung von Hexacontaglykol (Mol.-Gew. 2658) in Gegenwart von 1—2 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7) und 3—5 g Jodkalium mit einer 0,1 n Jodlösung, die 25 g Kaliumjodid im Liter enthielt, in der Kälte unter gutem Durchrühren. Die Lösung trübt sich dabei sofort und färbt sich über orangegelb, orangerot, hellbraun, bis zu einem dunklen Kaffeebraun, wobei sich allmählich ein schwarzer flockiger Niederschlag abscheidet[3]. Wir setzten solange Jodlösung zu, bis wir beim Tüpfeln auf Filtrierpapier einen starken Überschuß an Jod feststellten, wozu etwa 55 ml 0,1 n Jodlösung erforderlich sind. Nunmehr wurde der Niederschlag abfiltriert, erschöpfend mit Wasser, in dem er äußerst schwer löslich ist, gewaschen und 24 Std an der Luft trocknen gelassen. Er stellt ein schwarzes, fast wie gefälltes Jod aussehendes Pulver dar, das sich in Natriumthiosulfatlösung allmählich vollständig auflöst. Nachstehend die Werte der Elementaranalyse im Vergleich zu den berechneten Werten:

	Gefunden	*Berechnet (mit Oxonierungsgrad 37,3% berechnet)*
Kohlenstoff . . .	12,51%	12,46%
Wasserstoff	2,24%	2,17%
Sauerstoff	8,7 %	8,42%
Kalium	4,46%	4,83%
Jod	72,5 %	72,12%

[1] Eine Bezeichnung, die wir neu einführen möchten.

[2] Eine von uns neu gefundene Reaktion.

[3] Man kann hierbei sehr schön den allmählichen Verlauf der Polyoxonierung bzw. der Fällung der Polyoxoniumverbindung mit dem Überschuß des Reagenses verfolgen.

Überraschenderweise ergibt sich hier also mit 37,3% fast derselbe Oxonierungsgrad wie oben (36,5%), d. h. von den 59 Äthersauerstoffen des Polyglykols sind 22 durch HJ bzw. KJ in Oxoniumsauerstoffe übergeführt worden. Dabei sind von den 22 oxonierten Sauerstoffen 7 mit Wasserstoff und 15 mit Kalium als dritten Liganden besetzt. Für die bei der Fällung des Polyoxoniumsalzes mit Jod (J_2) entstehende Verbindung errechnet sich ein Molekulargewicht von 11600.

Bei dieser erstaunlichen Übereinstimmung des Oxonierungsgrades zweier so verschieden gebauter Verbindungen, wie sie das mit Bariumchlorid und Salzsäure polytrinär gemachte und mit Kieselwolframsäure gefällte Polyglykol (Mol.-Gew. 4000) einerseits und das mit Kaliumjodid und Jodwasserstoffsäure polytrinär gemachte und mit J_2 gefällte Polyglykol (Mol.-Gew. 2658) andererseits darstellen, muß man wohl annehmen, daß dieser konstante Oxonierungsgrad durch sterische Verhältnisse bedingt ist. Beim Erwärmen auf Temperaturen von etwa 170° C ab verliert die Substanz große Mengen Jod, wobei anscheinend der Polyglykolanteil, der übrigens zu etwa 23% in der Verbindung enthalten ist, abgebaut wird, vermutlich unter Bildung von Alkyljodiden.

Beim Versuch, das abspaltbare Jod durch Umsatz mit neutraler Thiosulfatlösung zu bestimmen, haben wir übrigens die Beobachtung gemacht, daß Thiosulfat durch diesen Komplex nicht zu Tetrathionat, sondern zu Natriumsulfat oxydiert wird;[1] ein Zeichen dafür, daß das Jod in dieser Verbindung ein höheres Oxydationspotential als das Jod in Jod-Jodkaliumlösung besitzt. Wir werden diese interessanten Verbindungen, die zum analytischen Nachweis und zur Bestimmung auch kleiner Mengen von Polyglykolen und Polyäthylenoxydanlagerungsprodukten sehr geeignet sind, zum Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung machen. Hier sei nur noch einmal erwähnt, daß Bromwasser (ohne KBr) und Jodwasser (ohne KJ) diese Fällungen nicht ergeben. Sie sind ja nicht imstande, die Äthersauerstoffe zu oxonieren und können ihre fällende Wirkung daher erst ausüben, wenn die Oxonierung durch den vorherigen, gleichzeitigen oder nachträglichen Zusatz von Kaliumbromid bzw. Kaliumjodid bzw. den entsprechenden Säuren erfolgt ist. Nach dem vorher Gesagten war zu erwarten, daß diese Oxonierung nicht nur durch die beiden genannten, sondern auch durch andere Salze erfolgt. Wir haben festgestellt, daß z. B. Natriumchlorid, -fluorid, -acetat, Natriumsulfat, Natriumbenzoat, Bariumchlorid, Bariumbromid, Ammoniumchlorid und -sulfat, bernsteinsaures Kalium usw. in gleicher Weise oxonierend wirken und somit die Fällung mit z. B. Jod und Brom ermöglichen. Diese Tatsache legte uns die Vermutung nahe, daß dann z. B. auch anioncapillaraktive Verbindungen, wie Nekale, Mersolate, Fettalkoholsulfonate usw.

[1] Wenigstens zu einem großen Teil.

oxonierend wirken müßten und somit ein Gemisch eines höheren Polyäthylenglykols oder einer polyoxäthylierten Verbindung mit diesen Salzen durch Bromwasser oder Jodwasser gefällt werden müßten. Das ist in der Tat der Fall. Versetzt man z. B. 1%ige Lösungen von „Nekal", „Mersolat", Phenylmepasinsulfonat usw. und Polyäthylenglykol (Mol.-Gew. 2658) getrennt mit Bromwasser, so entsteht keinerlei Fällung. Mischt man aber etwa gleiche Teile der beiden Lösungen und versetzt dann erst mit Bromwasser, so entsteht eine starke Fällung, genau so, wie wenn man die Polyäthylenglykollösung mit KBr und Bromwasser versetzt. Dieser Versuch beweist nicht nur noch einmal die Richtigkeit unserer bisherigen Annahmen, sondern er zeigt die überraschende Tatsache, daß Gemische von Polyglykolen und polyoxäthylierten Verbindungen mit anioncapillaraktiven Stoffen sich bei diesen analytischen Prüfungen wie kationcapillaraktive Stoffe verhalten. Aber sie tun dies nicht nur in analytischer Hinsicht, sondern auch bei ihrer Anwendung in der Praxis.

Wir verstehen deshalb jetzt auch, warum z. B. „Leonil O", ein polyoxäthyliertes Produkt in saurer, salzhaltiger Färbeflotte (wobei es oxoniert, also kationcapillaraktiv wird) auf saure, also anioncapillaraktive Farbstoffe affin und dabei egalisierend wirkt. G. SCHWEN[1] sagt: „An Palatinechtsalz O werden mehrere Farbstoffmoleküle — vielleicht durch Nebenvalenzbildung an die in größerer Anzahl vorhandenen Sauerstoffatome — lose gebunden". Nach unseren Versuchen besteht diese lose Bindung in der Bildung eines mehr oder minder schwer löslichen und beständigen großen Kation-Anion-Komplexes zwischen dem im Färbebad durch die Säure und die Salze kationcapillaraktiv gewordenen Peregalsalz O und dem sauren Farbstoff.

Die bisher gemachten Beobachtungen zwingen zu der Annahme, daß in der wässerigen Lösung eines Polyäthylenoxydadduktes[2] (Polyglykols) in Wirklichkeit nicht ein „Nichtionogener capillaraktiver Stoff",[3] sondern sein „Kationaktives Polyoxoniumhydroxyd" vorliegt, z. B. von der Formel:

$$\left[\mathrm{R \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot \overset{\overset{H}{|}}{O} \cdot CH_2)_x \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_y \cdot CH_2 \cdot OH}\right] \cdot (OH)_x$$

$$\left(\text{Oxonierungsgrad } \left(= \frac{100 \cdot x}{x + y}\right) \text{ noch nicht festgestellt}\right)$$

[1] Monatshefte f. Seide, Kunstseide u. Zellwolle **43**, 360 (1938).

[2] Dasselbe gilt von Polyiminaddukten (Polyiminen) und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen, bei denen kationaktive Polyammoniumhydroxyde entstehen können.

[3] Selbst in ganz neuen Veröffentlichungen (vgl. Chem. Trade Journ. and Chem. Eng. Juli 1949) werden Polyäthylenoxydaddukte ausdrücklich als Nichtionogene Verbindungen bezeichnet.

Dadurch wird die leichte Wasserlöslichkeit solcher Verbindungen und die Tatsache erklärt, daß viele von ihnen beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung sich trüben. Beim Erwärmen wird die Polyoxoniumverbindung gespalten und die nicht mehr ionogene Verbindung fällt unlöslich aus. Nichtionogen sind diese Produkte also nur in festem Zustand. Auf die in Lösung befindlichen Polyoxoniumhydroxyde wirken nun Säuren in üblicher Weise unter Wasserabspaltung, Salze unter Verdrängung des Wassers und Bildung der entsprechenden Polyoxoniumsalze. Von der Natur und dem sterischen Aufbau des fällenden Reagenses und der Größe des Säurerestes der Polyoxoniumverbindung hängt es dann ab, ob dabei eine Fällung zustande kommt oder nicht. So wirken Br_2 mit dem kleinen Äquivalentgewicht von 160 sehr stark fällend, J_2 (254) schon deutlich weniger und die Heteropolysäuren mit den Äquivalentgewichten: Phosphormolybdänsäure (288), Kieselwolframsäure (365) und Phosphorwolframsäure (417) in noch schwächerem Maße. Zwei Faktoren sind dabei noch zu berücksichtigen:

1. Br_2 und J_2 brauchen sich, um eine Fällung zu ergeben, nur an die Polyoxoniumsalze anzulagern, während die Heteropolysäuren deren Säurerest erst verdrängen müssen. Je größer dieser Säurerest ist, desto schwieriger ist seine Verdrängung.

2. Die Kation-Anion-Verbindungen, bei denen ein Teil der dritten Liganden der Äthersauerstoffatome Wasserstoff ist, sind schwerer löslich als diejenigen, die ausschließlich Metallatome als dritte Liganden besitzen.

So kommt es, daß man zwar die kationaktive Natur eines entsprechenden (etwa 37% Oxonierungsgrad) Gemisches von z. B. „Nekal" mit einem Polyäthylenoxydaddukt oder einem Polyglykol analytisch durch die Fällung mit Brom- oder Jodwasser im Augenblick nachweisen kann, daß dagegen der Nachweis durch die Fällung mit den Heteropolysäuren negativ ausfällt und erst positiv wird, wenn man an Stelle der Salze der anioncapillaraktiven Verbindungen die freien Säuren verwendet.[1] Selbst dann ist es manchmal noch erforderlich, das Gemisch der freien capillaraktiven Säuren mit dem Polyäthylenoxydaddukt bzw. dem Polyglykol und der gegen Methylorange neutral gestellten Heteropolysäure gerade bis zum Sieden zu erwärmen und wieder abzukühlen. Dasselbe gilt von vielen nichtcapillaraktiven Salzen. Andererseits gibt es aber auch Fälle, bei denen das primär entstehende Polyoxoniumsalz schon so schwer löslich ist, daß es auch ohne weiteres fällendes Agens schon ausfällt. Das ist z. B. der Fall bei der Reaktion der Polyäthylenoxydaddukte und Polyäthylenglykole mit einer wässerigen Lösung von Phenol, Phenolnatrium, 2,4-Dichlorphenol, Bromhydrochinon, β-Naphthol, Brenzkatechin, Hydrochinon

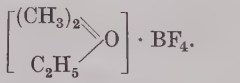
[1] Oder die Lösung ansäuert.

und den Kresolen. Nicht direkt fällend wirken z. B. Pikrinsäure und Pyrogallol. Dagegen wirkt die Tanningerbsäure sowohl in saurer, als auch in mit Natriumacetat abgepufferter, oder mit Natronlauge auf pH_7 eingestellter Lösung sofort und direkt stark fällend.

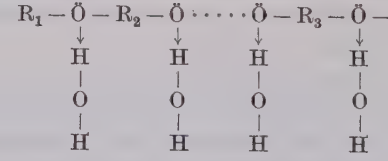
G. SCHWEN[1] beschreibt einen praktischen Färbeversuch mit Indanthrenbrillantgrün 4G, wobei einmal Peregal O allein und ein anderes Mal Peregal O zusammen mit Nekal BX der Färbeflotte zugesetzt wurde. Wie zu erwarten war, wirkte Peregal O auf den in der Küpe anioncapillaraktiv vorliegenden Leukofarbstoff farbstoffaffin und dadurch gut egalisierend. Diese Wirkung wurde durch den gleichzeitigen Zusatz von Nekal BX fast völlig aufgehoben. SCHWEN gibt die Deutung, daß Nekal BX ähnlich wie ein Farbstoff durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome an das Peregal O locker gebunden und dadurch das Peregal O dem System entzogen wird, so daß für eine Beeinflussung der Farbstoffmoleküle keine nennenswerte Menge Peregal O mehr zur Verfügung steht.

Wir wissen nunmehr, daß „Nekal BX" an die Äthersauerstoffatome des Peregal O unter Bildung eines kationcapillaraktiven Polyoxoniumsalzes angelagert wird, das so stabil ist, daß die sehr großen Anionen des Leukofarbstoffs, der ja nur sehr schwach anioncapillaraktiv ist, die relativ kleinen Nekalmoleküle nicht mehr verdrängen können. Dadurch ist natürlich die farbstoffaffine zurückhaltende und egalisierende Wirkung des Peregals unmöglich gemacht.

Daß Äther (und auch Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren) mit Metallsalzen und Säuren zu Additionsprodukten zusammentreten können, ist bekannt[2]. Man faßt diese Oxoniumsalze nach A. WERNER als Koordinationsverbindungen auf. Es sei hier vor allem an die Salze des 2,6-Dimethyl-γ-Pyrons, des Prototyps der Oxoniumverbindungen mit basischem Sauerstoff erinnert. Stets aber hat es sich dabei nicht um Polyäther, sondern um niedermolekulare Äther, also um Verbindungen gehandelt, die die Ätherbrücke nur ein- oder höchstens zweimal im Molekül enthielten. Meist werden sie durch Wasser leicht hydrolysiert. Dies gilt auch für die von H. MEERWEIN dargestellten Trialkyloxoniumsalze aus Äther, Äthylfluorid und Bortrifluorid, z. B.



A. CHWALA[3] und A. CHWALA und A. MARTINA[4] nehmen an, daß sich beim Lösen in Wasser an den Ätherbrücken der Textilhilfsmittel mit gehäuften Äthersauerstoffatomen (Ätheralkohole) infolge von Restvalenzkräften über Wasserstoffbrücken oxoniumartige Additionsprodukte mit den Wassermolekülen und dadurch Hydroxylgruppen ausbilden. Sie formulieren diese Verbindungen so:



[1] Monatshefte f. Seide, Kunstseide u. Zellwolle **43**, 360 (1938).

[2] Vgl. P. PFEIFFER: Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1927.

[3] Vgl. Fußn. 1, S. 105.

[4] Melliands Textilber. **18**, 998 (1937) u. Textil-Rundschau 1947, S. 147.

und schreiben daher einem solchen Molekül eines nichtionogenen Waschmittels eine über viele Molekülstellen verteilte, schwache elektrisch negative Ladung, also anionischen Charakter zu.

Wir konnten dagegen zeigen, daß es sich hier nicht um Restvalenzkräfte und nicht um oxoniumartige Additionsprodukte, sondern um echte und zwar Polyoxoniumverbindungen handelt, die naturgemäß kationisch sein müssen. Wir nehmen an, daß die Wassermoleküle, die ja auch Äther sind, sich primär mit den Restvalenzen ihrer Sauerstoffatome an die Restvalenzen der Polyäthersauerstoffatome anlagern: $^{-}(CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_{\overline{x}}$ und daß sich diese Additionsverbindungen

$$H \cdot O \cdot H$$

dann stabilisieren zu der von uns angenommenen Koordinationsverbindung:

$$\left[{}^{-}(CH_2 \cdot \overset{\cdot}{O}\overset{H}{} \cdot CH_2)_{\overline{x}}\right]^{+} \cdot \overset{-}{O}H_x.$$

Damit ist sowohl der von uns experimentell bewiesene kationische Charakter dieser Verbindungen, als auch ihr chemisches Verhalten gegenüber den für kationaktive Verbindungen charakteristischen Reagentien erklärt. Bei der Annahme anionischen Charakters (Chwala) ließen sich diese Reaktionen überhaupt nicht deuten.

Vielleicht muß man aber eine Mesomerie zwischen den zwei elektromeren Grenzformen:

I

$$-CH_2 \cdot \ddot{O} \cdot CH_2- \quad \text{und} \quad \left[{}^{-}(CH_2 \cdot \overset{\cdot}{O}\overset{H}{} \cdot CH_2)_{\overline{x}}\right]^{+} \cdot \overset{-}{O}H$$

II

annehmen.

Bei den von uns zunächst untersuchten und neugefundenen Reaktionen reagieren die Polyalkylenoxydaddukte und Polyglykole jedenfalls nach der Formel II.

Eine weitere Stütze für unsere bisherigen Feststellungen ergab sich durch die Tatsache, daß auch ganz anders gebaute Polyäther und Polystickstoff- bzw. die Gruppe $=N-\overset{\|}{C}-$ gehäuft enthaltende Verbindungen sich in vielen, zum Teil

O

schon bekannten Reaktionen ebenso verhalten, wie die von uns beschriebenen Polyoxonium- und Polyammoniumverbindungen. Wässerige Lösungen von Methylcellulose (Polymethylester der Cellulose) zeigen z. B. positive Erwärmungsprobe 1 und werden durch Phenole, Gerbstoffe und Alkaloidfällungsmittel gefällt. Auch die Fällung mit Jod-Jodkalilösung ist bekannt[1].

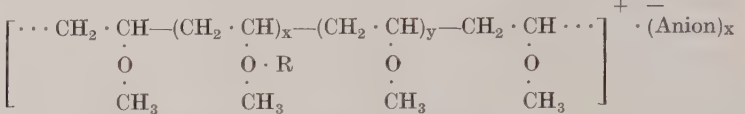
Ebenso geben, wie wir fanden, die Polyvinylmethyläther[2]

$$\cdots\cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C}H-(CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C}H)_{\overline{x}}\, CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \cdots\cdot$$
$$\qquad\qquad \overset{\cdot}{O} \qquad\qquad \overset{\cdot}{O} \qquad\qquad \overset{\cdot}{O}$$
$$\qquad\qquad \overset{\cdot}{C}H_3 \qquad\quad \overset{\cdot}{C}H_3 \qquad\quad \overset{\cdot}{C}H_3$$

[1] H. Manneck: Seifen-Fette-Öle-Wachse **75**, 385 (1949). (Mit Literaturangaben.)

[2] Produkte der BASF Ludwigshafen/Rh., hergestellt durch Vinylierung nach W. Reppe. Angabe der Patente vgl. Experientia Vol. V/3, 93 (1949).

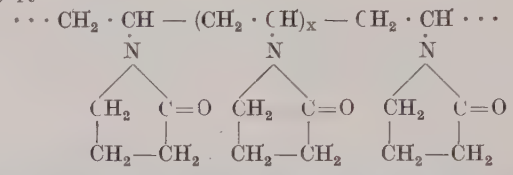
(die Vinyläther der höheren Alkohole sind nicht wasserlöslich) viele der von uns beschriebenen Reaktionen der Polyoxoniumverbindungen der Polyglykole und Polyalkylenoxydaddukte. Wir sind sicher, daß auch die Methylcellulosen (die Äther mit höheren Alkoholen sind nicht mehr wasserlöslich) und die Polyvinylmethyläther mit Wasser, Salzen, Säuren usw. in erster Reaktionsphase analoge Polyoxoniumverbindungen bilden, z. B.:



R = Alkyl, Wasserstoff, Metall

die dann in zweiter Phase mit den entsprechenden Reagenzien (zum Teil unter gegenseitiger Ausfällung) reagieren. Den dabei möglichen maximalen Oxonierungsgrad wollen wir noch feststellen.

Das Polyvinylpyrrolidon[1]:



müßte sich danach verhalten, wie die kationaktiven Substanzen unserer Gruppe Ib, d. h. mit Wasser, Salzen, Säuren usw. Polyammoniumverbindungen und deren Reaktionen liefern. Das ist auch in der Tat der Fall[2]. Auch die Eiweißstoffe (Leim, Gelatine, Casein, Globulin usw.), die tierischen Fasern (z. B. Wolle, Naturseide, (Haare) und viele Kunstfasern (z. B. die Superpolyamid-, die Polyurethan- und die Acrylnitrilfaser, die animalisierte Zellwolle, die Casein- und die Carnofilfaser gehören in diese Klasse. H. BENNHOLD u. R. SCHUBERT[2] und neuerdings R. SCHUBERT[3] haben gefunden, daß Periston genau wie Serumeiweiß einen echten embatischen Effekt gibt und fähig ist, viele Stoffe locker zu binden. R. SCHUBERT zeigte, daß Periston imstande ist, saure Farbstoffe von ihrer Bindung an die Serumeiweißkörper des tierischen Organismus zu lösen, an sich selbst zu koppeln und als „Fremdvehikel" über die Niere auszuschleusen, also entgiftend zu wirken. Man muß aus diesen interessanten Arbeiten schließen, daß die Affinität der von SCHUBERT verwendeten Farbstoffe zu den Serumeiweißstoffen etwas kleiner ist als zum Periston. Die polykationischen Eigenschaften der Eiweißkörper sind eben durch die in ihnen, wenn auch in geringer Zahl noch vorhandenen anionaktiven Carboxylgruppen schon etwas geschwächt. Periston vermag deshalb als Konkurrent die an den Eiweißstoffen haftenden sauren Farbstoffe (allgemein anionaktive Stoffe) abzulösen und in noch genügend löslichen, nierenfähigen Kation-Anion-Komplexen, wie wir sie als z. B. zwischen kationcapillaraktiven Stoffen und

---

[1] Bekannt unter den Namen Luviskol (Verdickungsmittel) und Periston (Blutersatzstoff), BASF. Ludwigshafen/Rh. Vgl. W. REPPE, S. 127, Anm. 2.

[2] Vgl. K. ZIPF: Klin. Wschr. **23**, 340 (1944). — G. HECHT u. H. WEESE: Münch. med. Wschr. **90**, 11 (1943). — BENNHOLD, H., u. R. SCHUBERT: Klin. Wschr. **23**, 30 (1944) und M. MURAT: Produits Pharmaceutiques Vol. 4, 350 u. 397 (1949).

[3] Dtsch. med. Wschr. **1949**, 1489.

anionaktiven Farbstoffen möglich beschrieben haben, aus dem Organismus abzuführen.

Wir glauben, daß unsere Arbeiten die Erklärung für die von SCHUBERT beobachteten Vorgänge liefern. Es liegen hier letzten Endes auf biologischem bzw. medizinischem Gebiet ähnliche chemische und anschließend Wettbewerbsverhältnisse vor, wie sie sich bei textilchemischen Prozessen, z. B. zwischen Säuren (Salzen usw.), anionischen bzw. kationischen Textilhilfsmitteln, der animalischen Faser und den Farbstoffen bzw. dem Schmutz beim Färben und Waschen usw. abspielen.

Auf die Vehikelwirkung der niedermolekularen Glykole und Glykolderivate (Ursache wahrscheinlich ebenfalls die Bildung von Oxoniumverbindungen) hat G. QUADBECK[1] schon hingewiesen. Als Parallele zu der Vehikelwirkung des Peristons möge der Hinweis auf die in diesem Falle kationaktive Harnsäure ausschwemmende Wirkung der Oxyphenylchinolincarbonsäure („Atophan") und der Phenylchinolindicarbonsäure („Hexophan") [anionaktiv] gestattet sein, wenn es sich hier auch noch nicht um die Reaktion von Makromolekülen handelt.

Wir sind sicher, daß diese neuen Erkenntnisse nicht nur für die Lösung unserer analytischen Aufgabe, sondern auch für die Erklärung der Waschwirkung der sogenannten „Nichtionogenen" Waschmittel auf Polyglykol- bzw. Polyiminbasis[2], deren Träger die mit Wasser bzw. den zugesetzten Salzen (Kochsalz, Soda, Phosphate, Silikate usw.) entstehenden kationaktiven Polyoxonium- bzw. Polyammoniumverbindungen sind, von Bedeutung sein werden. Analytisch ergibt sich hieraus der Nachteil, daß fast alle Reaktionen auf kationcapillaraktive Verbindungen auch von den Polyäthylenoxyd- und Polyiminaddukten gegeben werden. Die Tabelle auf Seite 117 ist also durch die folgende zu ergänzen:

Fällungsmittel für Polyäthylenoxyd- und Polyiminaddukte
(sogenannte nichtionogene capillaraktive Verbindungen).

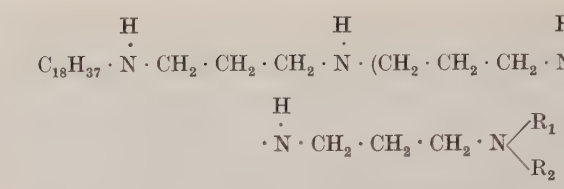
Es werden wechselseitig gefällt:	durch:
Polyäthylenoxydaddukte z. B.: $R_1 \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_x \cdot CH_2 \cdot O \cdot R_2$ und Polyäthyleniminaddukte[3] z. B.: $R \diagdown N \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot \underset{\displaystyle H}{\underset{\cdot}{N}} \cdot CH_2)_x \cdot CH_2 \cdot N \diagup R_2$; $R_1 \diagup \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown R_3$	Alle kationfällenden Verbindungen mit genügend großem und fällungsgeeignetem Anion nach oder bei gleichzeitiger Umwandlung in Polyoxonium- bzw. Polyammoniumverbindungen.

Dasselbe gilt auch für höhere Alkylenoxydaddukte z. B. Polypropylenoxydaddukte und für höhere Alkylenimine, z. B.:

[1] Seifen-Fette-Öle-Wachse **75**, 227 (1949).

[2] Natürlich auch für die Erklärung ihrer Eigenschaften und der von ihnen gelieferten Effekte bei ihrem sonstigen Einsatz für die verschiedensten Zwecke. Vgl. auch die ersten Oxäthylierungspatente: DRP 721559 und 605973 der ehemaligen IG. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen/Rh. Erfinder: C. SCHÖLLER, G. SCHWEN u. G. KRAEMER bzw. C. SCHÖLLER u. M. WITTWER.

[3] Polyalkylensulfide und Polyalkylensulfidaddukte standen uns leider nicht zur Verfügung.



wie sie O. BAYER[1] als durch Acrylnitrilanlagerung an Amine und nachfolgende Reduktion erhältlich beschrieben hat.

Trotz dieser sehr weitgehenden Übereinstimmung in den analytischen Reaktionen zwischen den Polyalkylenoxyden, Polyalkyleniminen und ihren Addukten einerseits und den kationcapillaraktiven[2] Verbindungen andererseits gelang es uns doch, eine Reihe von einfachen Reaktionen zu finden, die eine Unterscheidung zwischen beiden Gruppen und Aussagen sowohl über die Größe des oxäthylierten Restes, als auch über den Oxäthylierungsgrad gestatten. Insbesondere erlauben die beiden Erwärmungsproben, die bei den kationcapillaraktiven[2] Verbindungen ein negatives Ergebnis zeigen, den Nachweis der oxäthylierten direkt neben den kationcapillaraktiven[2] Produkten. Für den Fall, daß kationcapillaraktive[2] Verbindungen abwesend sind, stehen eine ganze Anzahl von dann für Polyalkylenoxydverbindungen spezifischen Reaktionen zur Verfügung. Gegebenenfalls kann man aus einem Gemisch beider Gruppen die kationcapillaraktiven[2] Verbindungen durch Fällung mit einem geeigneten Farbstoff entfernen und im Filtrat dann die Polyalkylenoxydverbindungen nachweisen.

Die nächste Tabelle soll nicht erschöpfend sein, sondern nur die große Reaktionsfreudigkeit der Polyglykole[3] und der Polyalkylenoxyd- und Polyalkyleniminderivate mit den verschiedensten Typen von Reagenzien zeigen:

Man ersieht aus der Tabelle, daß sich die einzelnen Reagenzien außerordentlich verschieden verhalten und deshalb nicht nur eine Entscheidung gestatten, um welche Körperklasse es sich bei einer unbekannten Probe capillaraktiver Substanzen handelt, sondern daß sie auch sehr oft schon Einzelheiten über den Aufbau der Verbindung verraten. Man kann mit ihrer Hilfe z. B. den Polymerisationsgrad[4] von Polyalkylenoxyden, den

---

[1] Angew. Chem. **61**, 235 (1949).

[2] Lies ternäre und quarternäre Verbindungen.

[3] Im Vergleich mit der nachfolgenden Tabelle ist interessant, daß C. BOYD SHAFFER, FRANCES H. CRITCHFIELD u. CHARLES P. CARPENTER: Amer. J. Physiol. **152**, 93 (1948) feststellten, daß Polyglykole von niederem Mol.Gew. im Körper in beschränktem Umfang abgebaut werden. G. QUADBECK: Seifen-Öle-Fette-Wachse **75**, 227 (1947) u. Klin. Wschr. **27**, 449 (1949) hält Polyglykole vom Mol. 282 ab für gut verträglich und auch für therapeutische Zwecke geeignet. (Zusammenarbeit zwischen BASF Ludwigshafen/Rh. und Kaiser-Wilhelm-Institut Heidelberg.)

[4] Wenigstens der Größenordnung nach.

Produkt bzw. *Verbindungsklasse*	*Prüfungen*																
	Erwärmungsprobe 1	Erwärmungsprobe 2	Tanninprobe 1	Tanninprobe 2	Tanninprobe 3	Bromprobe 1	Bromprobe 2	Jodprobe 1	Jodprobe 2	Heteropolysäureprobe 1	Heteropolysäureprobe 2	Nitroprussidprobe	Ammoncobaltrhodanidprobe	Anionprobe	Kationprobe	Ammonrhodanidprobe	Ammonmolybdatprobe	Mayers-Reagens-Probe
Diäthylenglykol (Mol 106)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	·	–	–	–
Triäthylenglykol (Mol 150)	–	–	·	–	–	–	–	·	(+)	–	–	–	–	–	·	–	–	–
Tetraäthylenglykol (Mol 194)	–	·	–	–	–	–	–	+	+	–	+	·	–	–	–	·	–	–
Polyäthylenglykol (Mol 282)	–	–	–	–	–	–	+	+	+	–	+	–	–	–	·	–	–	–
,, (Mol 348)	–	–	–	–	–	–	+	+	+	–	+	–	–	–	–	–	–	–
,, (Mol 392)	–	–	–	+	+	–	+	+	+	·	+	–	·	·	–	–	–	–
,, (Mol 458)	–	–	–	+	+	–	+	+	+	·	+	–	·	·	–	–	–	–
,, (Mol 546)	–	·	–	+	+	–	+	+	+	·	+	–	·	·	–	·	–	–
,, (Mol 810)	–	–	(+)	+	+	–	+	+	+	–	+	–	·	–	–	·	–	+
,, (Mol 2658)	–	–	+	+	+	–	+	+	+	–	+	–	–	–	–	–	–	+
,, (Mol 4418)	–	–	+	+	+	–	+	+	+	–	+	–	–	–	–	–	–	+
Polyäthylenimin	–	·	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	–	–	–	+	+
Äthylenglykolmonoäthyläther	–	·	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	·	–	–	–	–	–
Äthylenglykolmonopropyläther	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	·	–	–	–	–	–
Äthylenglykolmonobutyläther	–	–	–	–	–	–	–	–	(+)	–	–	–	·	–	–	–	–	–
Diäthylenglykolmonoäthyläther	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	·	–	–	–	–	–
Diäthylenglykolmonobutyläther	–	–	–	–	·	–	–	+	+	–	(+)	–	·	–	–	–	–	–
Kationcapillaraktive Verbindungen nicht oxäthyliert[1]	–	·	+	–[4]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+
Kationcapillaraktive Verbindungen oxäthyliert[1]	–	·	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+
Anioncapillaraktive Verbindungen	–	·	–	–[5]	–[5]	–	–	·	–[5]	–[5]	–[5]	–	–	–	+	–	–	–
Alkylolaminkondensate	–	–	–	–	·	–	–	–	–	–	·	–	–	–	–	–	–	–
Polyalkoholkondensate	–	–	–	–	·	–	–	·	–	–	·	–	–	–	–	–	–	–
Polyalkylenoxydaddukte[2] mit bis zu 10 Mol Alkylenoxyd, unsulfoniert	+[3]	+[7]	+[7]	+[7]	+[7]	[6]	+[7]	+[7]	+[7]	–[6]	+[7]	–[6]	+[7]	–[6]	–	–[6]	–[6]	+[7]
Dasselbe mit über 10 Mol Alkylenoxyd, unsulfoniert	–	+	+	+	+	·	+	+	+	–	+	–	+	–	–	–	–	+
Polyalkylenoxydaddukte[2] sulfoniert	–	·	–	–	+	·	+	+	+	–	+	·	+	–	+	–	–	–

[1] Lies ternäre und quarternäre Verbindungen.

[2] Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Polyalkyleniminaddukte.

[3] Einzelheiten über den Einfluß des Oxäthylierungsgrades und der Länge des oxäthylierten Restes siehe Erwärmungsproben.

[4] Eulan NKFW und Solidogen BSE geben dabei positive Reaktion.

[5] Soweit anioncapillaraktive Stoffe, wie z. B. Seifen durch Säuren zerlegt werden, geben sie mit sauren Reagenzien natürlich positive Reaktion.

[6] Polyalkyleniminaddukte bzw. Polyalkyleniminderivate geben positive Reaktion.

[7] Polyalkyleniminaddukte bzw. Polyalkyleniminderivate geben ebenfalls positive Reaktion. (+) bedeutet eben erkennbare positive Reaktion.

Oxäthylierungsgrad[1] von Alkylenoxydaddukten und ihre eventuelle Sulfonierung erkennen.

Die Tabelle zeigt weiter, daß die Anionprobe bei den Polyalkylenoxydaddukten negativ ausfällt. Diese Tatsache bedarf jedoch noch einer Ergänzung, die allerdings weniger von praktischem, dafür aber um so mehr von theoretischem Interesse ist. Wir haben schon oben experimentelle Beweise dafür erbracht, daß sich Polyalkylenoxyde (bzw. ihre sich in wässeriger Lösung bildenden Polyoxoniumhydroxyde) mit Salzen und Säuren zu ternären Polyoxoniumverbindungen umsetzen und dann mit geeigneten Reagenzien für den Nachweis solcher Verbindungen positiv reagieren. Wir haben auf Grund dieser experimentellen Befunde für die zurückhaltenden und egalisierenden (farbstoffaffinen) Eigenschaften vieler Polyalkylenoxydaddukte sauren Farbstoffen gegenüber die Erklärung gegeben, daß dabei die Farbstoffe mit den ternären Polyoxoniumverbindungen sehr große und schwer lösliche Anion-Kation-Komplexe liefern und die diese Eigenschaft aufhebende Wirkung eines gleichzeitigen Zusatzes von „Nekal BX" dahin gedeutet, daß Polyalkylenoxydaddukte z. B. mit „Nekal BX" ternäre Polyoxoniumnekalsalze bilden, die mit den sauren Farbstoffen nicht mehr reagieren. Wir konnten die Richtigkeit dieser Anschauung auch noch durch folgende Versuche beweisen:

2,5 ml einer etwa 1%igen wässerigen Lösung des Adduktes aus Stearinsäure und 30 Mol Äthylenoxyd wird mit 2 ml 30%iger Ammoniumchloridlösung versetzt. Die Lösung bleibt dabei völlig klar. Nunmehr wird diese Lösung zum Sieden erhitzt, um ihr Gelegenheit zu geben, zur Bildung des kationcapillaraktiven Polyoxoniumsalzes:

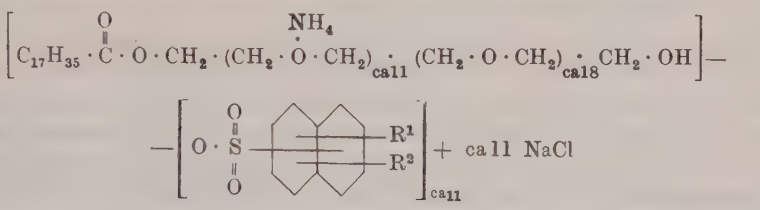
$$\left[C_{17} \cdot H_{35} \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{C} \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot \overset{\overset{NH_4}{|}}{O} \cdot CH_2)_{\text{ca11}} \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_{\text{ca18}} \cdot CH_2 \cdot OH\right]^{+} \cdot \overset{-}{Cl}_{\text{ca11}}$$

(Mit Oxonierungsgrad ca. 37 gerechnet)

Beim Erwärmen tritt zunächst, wie schon oben beschrieben, eine sehr starke Trübung auf, die aber sehr rasch zum großen Teil wieder verschwindet, was z. B. bei der Erwärmungsprobe 1 beim Stearinsäure-10-Äthylenoxydaddukt nicht der Fall ist. Ein Beweis dafür, daß im ersteren Falle chemisch etwas geschieht. Nach einigen Minuten wird die Lösung abgekühlt, wobei sie wieder völlig klar wird. Setzt man nun zu dieser Lösung tropfenweise eine etwa 1%ige wässerige Lösung von „Nekal BX" salzfrei (also ein typisches Reagens auf kationcapillaraktive Verbindungen) zu, so entsteht sofort an der Einfallstelle eine starke Fällung, die sich zunächst beim Schütteln wieder löst, aber beim Zusatz von etwa 2,5 ml Nekal BX-Lösung ihr Maximum erreicht. Beim weiteren Zusatz von Nekallösung geht die Fällung wieder in Lösung. Wir sehen also alle Erscheinungen, wie wir sie bei der Anionprobe beschrieben haben. Die

[1] Wenigstens der Größenordnung nach.

Fällung ist nicht etwa die Ausfällung des Ammoniumsalzes des „Nekals BX", denn eine Mischung von 2,5 ml Nekal-BX-Lösung, 2,5 ml destilliertes Wasser und 2 ml 30%iger Ammoniumchlorid-Lösung bleibt vollständig klar und zeigt höchstens nach längerer Zeit eine ganz schwache Opalescenz. Ebensowenig zeigt eine Mischung von 2,5 ml Nekal-BX-Lösung, 2,5 ml Stearinsäure-30-Äthylenoxydaddukt und 2 ml destilliertes Wasser irgend eine Fällung. Es bleibt daher für die beobachtete Erscheinung nur die Erklärung übrig, daß sich das obige Stearylpolyoxoniumchlorid mit Nekal umsetzt zu der schwerlöslichen Anion-Kation-Verbindung:

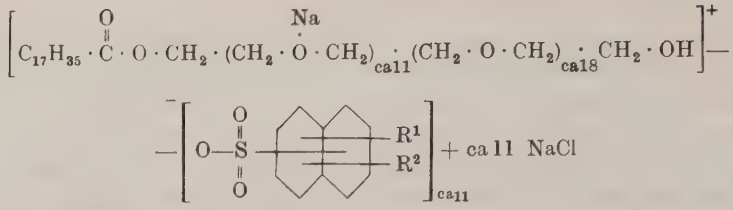


Damit ist aber zugleich auch die Richtigkeit unserer Anschauung noch einmal experimentell bewiesen.

Man kann auch so verfahren, daß man zunächst 2,5 ml „Nekal-BX"-Lösung und 2 ml Ammoniumchlorid-Lösung (30%ig) mischt und nunmehr 2,5 ml der Lösung des Stearinsäureadduktes zufügt. Auch hier entsteht sofort eine starke Fällung. Auch mit dem Stearinsäure-20-Äthylenoxydaddukt haben wir dieselben Versuchsergebnisse erhalten, nur waren hier etwa 4 ml „Nekal-BX-"Lösung zur Fällung erforderlich. Auch Phenyl- und Naphthylmepasinsulfonat ergeben dieselben Versuchsergebnisse, ersteres etwas schwieriger. Dagegen ergeben Mersolat, Leonil S, Mayamin, Sulfobernsteinsäureester und Fettalkoholsulfonate die Reaktion nicht. Bei ihnen scheint nach Tastversuchen die Anwesenheit von Säuren (H-Ionen) erforderlich zu sein[1]. Ammoniumchlorid kann bei dieser Reaktion durch Ammoniumjodid ersetzt werden. Dabei ist der entstehende Niederschlag aber schon in einem sehr kleinen Überschuß des Reagenses wieder löslich. Natriumjodid, Natriumbromid und Natriumchlorid geben die Reaktion nicht.

„Nekal BX" kann aber auch die Rolle des Ammoniumchlorids übernehmen und mit Polyalkylenoxydaddukten ternäre Polyoxoniumnekalsalze bilden: 2,5 ml der Nekal-Lösung werden mit 2,5 ml der Stearin-30-polyäthylenoxydadduktlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und nach einigen Minuten auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dem äußeren Anschein nach ist nichts passiert. Es ist aber trotzdem eine chemische Reaktion vor sich gegangen durch die Bildung der folgenden Verbindung:

[1] Dafür spricht das Versuchsergebnis, daß bei den obigen Versuchen die freie Nekalsäure wesentlich leichter reagiert, d. h. daß man schon mit einigen Tropfen Ammonchloridlösung dicke Niederschläge erhält.



die im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung mit NH_4 als dritten Liganden aber leicht löslich ist. Diese Verbindung gibt, wie erwartet, positive Reaktion einerseits bei der Kationprobe (z. B. mit „Levogen WW" und „Blancorol B"), bei der der Nekalanteil nachgewiesen wird, andererseits bei der Bromprobe 2 und der Heteropolysäureprobe 2, die das Polyalkylenoxydaddukt erfassen. Sie gibt aber auch starke positive Reaktion bei der Bromprobe 1 und der Heteropolysäureprobe 1 (allerdings nur mit Kieselwolframsäure), die auf die beiden Bestandteile des Reaktionsgemisches einzeln nicht ansprechen, sondern positive Reaktion ausschließlich mit kationcapillaraktiven Verbindungen ergeben. Also muß im Reaktionsgemisch die oben vermutete kationcapillaraktive Verbindung entstanden und vorhanden sein. Wir glauben, daß diese rein chemische Erklärung die beobachteten Vorgänge wesentlich besser (oder überhaupt erst) erklärlich macht, als die rein kolloidchemische Betrachtungsweise, wie sie von E. GOETTE[1] und anderen angestellt wurde[2].

Wir haben bis jetzt absichtlich noch keinen eingehenden Analysengang, sondern nur die wichtigsten neuen Reaktionen der drei großen Hauptklassen der capillaraktiven Verbindungen und ihre theoretischen Grundlagen gebracht. Nunmehr können wir an die praktische Analyse gehen. Es handelt sich dabei in erster Linie um die Feststellung, ob die unbekannte capillaraktive Substanz kation- oder anioncapillaraktiv ist oder ob sie zur Gruppe der sogenannten Nichtionogenen Verbindungen gehört. Um zunächst einmal einen Überblick über das Gebiet dieser Arbeit zu geben, möchten wir die Einteilung von GOETTE[1] anführen, ihr aber zum besseren Verständnis die typischen und allgemeinen Formelbilder beifügen und sie im Sinne unserer experimentellen Befunde und deren Ausdeutung durch uns zu ergänzen.

Einteilung der capillaraktiven Verbindungen.

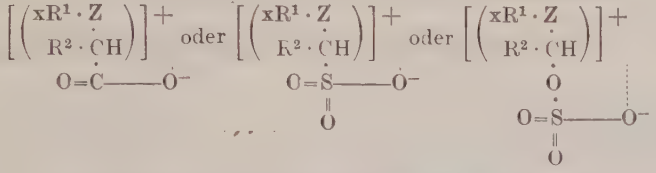
1. *Kationcapillaraktive* Verbindungen $\left[(xR \cdot Z)\right]^{+} \cdot \overset{-}{SG}$ Dabei ist Z das Zentralatom (O,S,P,N), SG eine saure Gruppe z. B. Cl, $CH_3 \cdot COO$, HCOO und R=. Alkyl, Aryl, Aralkyl usw., darunter meist ein langes Alkyl.

[1] Die Chemie **57**, 67 (1944). Vergl. auch E. VALKÓ u. A. CHWALA l. c.

[2] Die von uns ausgearbeiteten Reaktionen können nicht durch die Annahme einer bloßen Quellung gedeutet werden. Ihnen liegen vielmehr klare und übersichtliche chemische Umsetzungen zu Grunde.

2. *Anioncapillaraktive* Verbindungen: $R{-}\overset{-}{S}G\cdot\overset{+}{M}e^1$ Dabei ist R = ein großes oder langes Alkyl, Aryl, Aralkyl, SG eine saure Gruppe und Me^1 ein Alkalimetall, die NH_4-Gruppe, ein Amin oder ein Alkylolamin.

3. *Ampholite* mit Betaincharakter oder interne Sulfate oder Sulfonate:



Dabei bedeutet Z das Zentralatom und R^1 und R^2 Alkyl, Aryl, Aralkyl usw. darunter meist ein langes Alkyl.

4. *Nichtionogene*[1] capillaraktive Verbindungen mit (Anioncharakter)[1]

$R\cdot O\cdot CH_2\cdot(CH_2\cdot O\cdot CH_2)_x\cdot CH_2\cdot OH$

[Alkohol-(Phenol-, Naphtol-)-Polyglykol*äther*]

$R\cdot\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot O\cdot CH_2\cdot(CH_2\cdot O\cdot CH_2)_x\cdot CH_2\cdot OH$

(Fettsäure-polyglykol*ester*) und Alkylglukoside.

5. *Nichtionogene*[1] capillaraktive Verbindungen mit (Kationcharakter)[1]

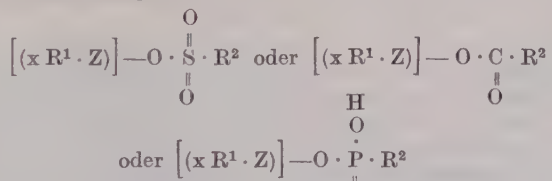
$R\cdot\underset{\underset{H}{|}}{N}\cdot CH_2\cdot(CH_2\cdot\underset{\underset{H}{|}}{N}\cdot CH_2)_x\cdot CH_2\cdot NH_2$

[*Monoalkyl*-(Aryl-, Aralkyl-)-polyäthylen-imine]

$R\cdot\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot\underset{\underset{H}{|}}{N}\cdot CH_2\cdot(CH_2\cdot\underset{\underset{H}{|}}{N}\cdot CH_2)_x\cdot CH_2\cdot NH_2$

(*Monoacyl*polyäthylenimine)

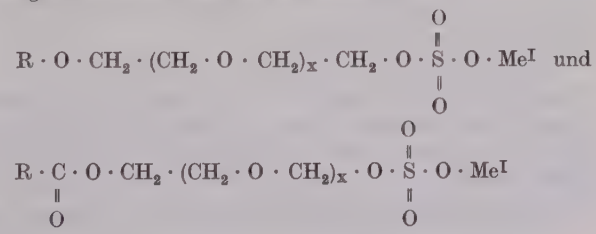
6. *Anion-Kation*-Verbindungen:



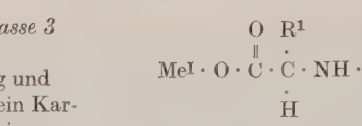
Dabei bedeuten R^1 und R^2 Alkyle, Aryle, Aralkyle, davon ein R^1 und R^2 meist länger.

Dazu kommen Kreuzungen[3] zwischen diesen sechs Klassen z. B.:

Kreuzung der Klasse 4 mit Klasse 2 durch Sulfonierung.

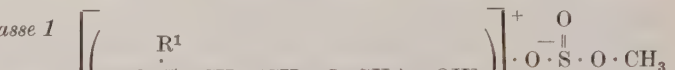


Kreuzung der Klasse 3 mit Klasse 5 durch Acylierung und Überführung in ein Karbonsäuresalz zu einer anioncapillaraktiven Substanz gemacht. (Klasse 2)



Dabei bedeutet R^3 ein langes Fettalkyl, die übrigen R Wasserstoff oder Alkyl und Aryl. Beispiel: Albumin (Lysalbin-Protalbinsäuregemisch), das schon selbst eine Kreuzung zwischen Klasse 3 und 5 darstellt.

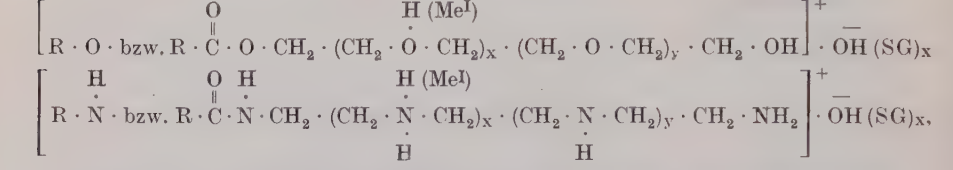
Kreuzung der Klasse 1 mit Klasse 4 durch Oxäthylierung.



Dabei bedeutet R^1 ein langes Alkyl.

Anmerkungen:

1. Wir konnten zeigen, daß die nicht ionogenen capillaraktiven Stoffe der GOETTEschen Klasse 4 in wässeriger Lösung keinesfalls „nicht ionogen", auch nicht von „anionischem Charakter", sondern kationcapillaraktiv sind. Die Verbindungen der GOETTEschen Klasse 5 sind ebenfalls in Lösung nicht „nichtionogen mit Kationcharakter", sondern wirklich kationcapillaraktiv. Man müßte daher diese beiden Klassen 4 und 5 in die Klasse 1 einreihen mit folgenden allgemeinen Formelbildern:



wodurch sich die Zahl der einfachen Verbindungsklassen auf vier verringern würde: Kationcapillaraktive, Anioncapillaraktive, Ampholitische und Anion-Kation-Verbindungen. Vgl. später unsere neue Einteilung.

2. Nach GOETTE umfassen die sogenannten nichtionogenen capillaraktiven Stoffe nur die Polyalkylenoxyd- und Polyalkyleniminaddukte. Daneben aber gibt es auch noch andere nichtionogene capillaraktive Stoffe, wie z. B. die Alkylolaminkondensate (Ester und Amide von Fettsäuren mit Alkylolamin) und die Polyalkoholkondensate (Ester und Amine). Wir werden deshalb weiterhin nicht mehr von „nichtionogenen capillaraktiven Stoffen" sprechen, sondern diese in ihren Untergruppen anführen, wie wir dies bereits in der Tabelle S. 131 getan haben.

3. Sie zeigen oft besondere Effekte, je nachdem die kationischen oder anionischen Eigenschaften überwiegen. So geben z. B. manche sauren Farbstoffe, wenn sie genügend basische Stickstoffgruppen enthalten, Farblacke mit den Heteropolysäuren. Vgl. B. ZSCHIMMER, u. C. IMMERHEISER: DRP 286467, 289878 und 403002, Fanalfarben BASF Ludwigshafen/Rh.

Eine nach ganz anderen Gesichtspunkten aufgestellte Einteilung in 6 Verbindungstypen bringt J. HETZER[1], die in dieser zusammenfassenden Darstellung ihrer guten Übersichtlichkeit wegen kurz zusammengefaßt wiedergegeben werden soll. Nach HETZER lassen sich die capillaraktiven Verbindungen in folgende 6 Typen einteilen:

[1] J. HETZER: Textilhilfsmitteltabellen, 2. Aufl. Berlin: Springer 1938.

1. **Stumpen** *Schäumer, Netzer,* keine Wäscher
kurzer hydrophober Rest
eine endständige hydrophile Gruppe

a) Salze von niedermolekularen Fettsäuren,
b) niedere Alkoholsulfonate,
c) Salze von Alkylnaphthalinsulfosäuren (Nekale),
d) Harzseifen.

2. **Stangen** (Schäumer, Netzer) *Wäscher*
langer hydrophober Rest
eine endständige hydrophile Gruppe

a) Salze von hochmolekularen Fettsäuren,
b) Mersolate,
c) höhere Alkoholsulfonate (extern),
d) Salze von Fettsäurekondensationsprodukten (auch von fettaromatischen Sulfosäuren: Igepone, Naccanole usw.).
e) Anlagerungsprodukte von Äthylenoxyd, auch sulfoniert.

3. **Störche** (Schäumer), *Netzer,* (Wäscher)
langer hydrophober Rest
eine mittelständige hydrophile Gruppe.

a) Blockierte Sulfoleate bzw. Sulforizinate,
b) Interne Oleylsulfonate.

4. **Zweiachser** *Dispergatoren,* Keine Wäscher
langer hydrophober Rest
Zwei hydrophile Gruppen
eine mittel-, eine endständig.

a) Sulfoleate und Sulforicinate,
b) Oleylalkoholdisulfonate.

5. **Flieger** *Dispergatoren,* Keine Wäscher Keine Netzer
langer hydrophober Rest
Zwei mittelständige hydrophile Gruppen.

a) Blockierte Ricinusöldischwefelsäureester,
b) . . . . . .

6. **Dreiachser** *Dispergatoren,* Keine Wäscher Keine Netzer
langer hydrophober Rest
Drei hydrophile Gruppen, zwei mittel- eine endständig.

a) Ricinusöldischwefelsäureester,
b) . . . . . .

Gelegentlich entstehen bei der Herstellung eines capillaraktiven Stoffes absichtlich oder durch die Reaktionsbedingungen nicht vermeidbar

mehrere dieser Typen nebeneinander. So stellen z. B. die Mersolate ein Gemisch der Typen 2 (Stangen), 3 (Störche), 4 (Zweiachser) und 5 (Flieger) dar, wodurch sich ihre Universalität (sie sind gute Wäscher, Netzer, und Dispergatoren neben genügender Schaumwirkung) erklärt.

Die vorhergehenden Tabellen haben schon gezeigt, daß eine recht beträchtliche Zahl von Verbindungsklassen capillaraktiver Verbindungen existiert, die in sich wieder vielfältig aufgegliedert sind. Deshalb muß die qualitative Untersuchung als Grundlage für die quantitative Bestimmung zunächst mit einer Eingliederung in große Verbindungsklassen beginnen. Als geeignet hierfür hat sich das folgende Untersuchungsschema erwiesen:

Untersuchungsgang.
Prüfungen.

Lfd. Nr.	*Stoffklasse*	Kationprobe	Anionprobe	Erwärmungsprobe 1	Erwärmungsprobe 2	Tanninprobe 1	Tanninprobe 2	Tanninprobe 3	Jodprobe 3
1	Polyalkoholkondensate	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Alkylolaminkondensate	—	—	—	—	—	—	—	—
3	Anioncapillaraktive Stoffe	+	—	—	—	—	—	—	—
4	Kationcapillaraktive Stoffe[1]	—	+	—	—	+	—	+	+
5	Polyalkyleniminaddukte[2]	—	+	—	+	+	+	+	—
6	Polyalkylenoxydaddukte bis 10 Mol Ä. O., unsulfoniert	—	—	+	+	+	+	+	—
7	Dasselbe über 10 Mol Äthylenoxyd unsulfoniert	—	—	—	+	+	+	+	—
8	Polyalkylenoxydaddukte sulfoniert	+	—	—	—	—	—	+	—

Anmerkungen:

1. Falls die Reagenzien der obigen Proben sauer sind, wie z. B. die der Tanninprobe 1 und 2, geben natürlich Seifen (Gruppe 1) positive Reaktion. Ihr Reaktionsschema, falls sie allein vorhanden ist, wäre + — — — — — + + —.

2. Die angegebenen Reaktionen fallen alle kräftig und positiv aus. Sollte daher an irgend einer Stelle nur eine sehr schwach positive Reaktion auftreten, oder eine Reaktion in ein anderes Reaktionsschema übergreifen, so bedeutet dies, daß eine Verunreinigung vorliegt, die einer anderen Stoffklasse angehört. Als Beispiele seien angeführt die Anwesenheit von Seifen bei Polyalkohol- bzw. bei Alkylolaminkondensaten, die dann bei der Kationprobe schwach positive Reaktion ergeben würden, oder die Anwesenheit von geringen Mengen unsulfonierten Äthylenoxydaddukten in an sich sulfonierten.

Man ersieht aus der Tabelle, daß Polyalkohol- bzw. Alkylolaminkondensate durch keine der hier angegebenen Reaktionen erfaßt werden. Bei

[1] Ternäre und quarternäre Verbindungen.

[2] Nicht-quarternäre Ammoniumverbindungen.

vollständig negativem Ausfall aller 8 Proben können an capillaraktiven Substanzen also nur diese beiden Gruppen vorhanden sein. Ist dagegen irgend eine Reaktion für die anderen Stoffklassen positiv, so können die beiden zuerst genannten Klassen daneben in Frage kommen. Auf sie wird in den kommenden Untersuchungsgängen noch Rücksicht genommen. Alle anderen Reaktionsbilder sind eindeutig für die betreffende Stoffklasse, wenn nur diese vorhanden ist. Überprüft man das Reaktionsschema dieses Untersuchungsganges einmal für den Fall, daß auch Mischungen aus je 2 Stoffklassen vorkommen können, so ersieht man, daß sich auch dann noch unter Zuhilfenahme einiger weiterer Reaktionen völlige Klarheit über die Zusammensetzung des unbekannten Produkts erzielen läßt. Die folgende Tabelle möge das erläutern:

Stoffklasse bzw. *Stoffklassengemisch*	*Reaktionsschema*
(1) o. (2) o. (1+2)	— — — — — — — —
(3)	+ — — — — — — —
(8) o. (3+8)	+ — — — — — + —
(3+4) o. (4+8)	+ + — — + — + +
(3+5) o. (5+8)	+ + — + + + + —
(3+6) o. (6+8)	+ — + + + + + —
(4)	— + — — + — + +
(4+5) o. (4+7)	— + — + + + + +
(4+6)	— + + + + + + +
(6) o. (6+7)	— — + + + + + —
(5) o. (5+7)	— + — + + + + —
(7)	— — — + + + + —
(3+7) o. (7+8)	+ — — + + + + —
(5+6)	— + + + + + + —

Keines der 14 Reaktionsbilder wiederholt sich, d. h. auch unter der Annahme, daß von den 8 Stoffklassen der obigen Tabelle jeweils 2 nebeneinander vorhanden sein können, ergibt sich bei der Prüfung ohne Weiteres, ob die 3 Hauptklassen: Anion- (3) bzw. Kation- (4) capillaraktive[1] Verbindungen und unsulfonierte Polyalkylenoxydaddukte (7) vom Oxäthylierungsgrad bis etwa 10 allein vorhanden sind. Ebenso sind die Paare (4 + 6) und (5 + 6) eindeutig festgelegt, d. h. es sind, wenn dieses Reaktionsschema erhalten wird, die Stoffklassen (4) und (6) bzw. (5) und (6) vorhanden. Ähnlich liegt der Fall beim Reaktionsschema (5) oder (5 + 7). Hier ist (5) sicher vorhanden. Ob daneben noch (7) vorhanden ist, kann man auf zweierlei Weise feststellen. Entweder durch die Jodprobe 1, Anmerkung 2 oder durch Ausfällung von (5) durch einen sauren Farbstoff z. B. Heliogenblau SBL. Im Filtrat kann dann (7) nach einer der vielen Reaktionen der Tabelle S. 131 nachgewiesen werden. Beim

[1] Ternäre und quarternäre Verbindungen.

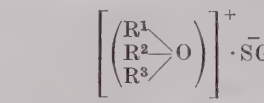
Formelbild (3 + 4) oder (4 + 8) sind Verbindungen nach (4) sicher vorhanden. Sie können durch einen sauren Farbstoff z. B. Heliogenblau SBL quantitativ ausgefällt werden. Im Filtrat ergibt sich dann die Unterscheidung zwischen (3) oder (8) sehr einfach durch eine Prüfung auf (8) nach S. 131. Sehr leicht läßt sich auch die Entscheidung zwischen (3 + 5) oder (5 + 8) treffen. (5) ist auf jeden Fall vorhanden und kann mit Heliogenblau SBL quantitativ ausgefällt werden. Im Filtrat ergibt sich die Entscheidung zwischen (3) und (8) nach Tabelle S. 131.

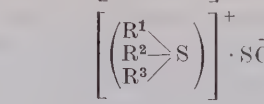
Bei Erhalt der Reaktionsschemen (3 + 6) oder (6 + 8) einerseits und (3 + 7) oder (7 + 8) andererseits, ist (6) bzw. (7) sicher vorhanden. Zur Entscheidung, ob außer (6) bzw. (7) die Stoffklassen (3) oder (8) vorhanden sind, fällt man die letzteren aus den in Frage stehenden Lösungen mit einem kleinen Überschuß von „Blancorol B". Dabei werden jeweils nur (3) und (8) gefällt. Im Filtrat lassen sich dann (6) bzw. (7) noch einmal durch die schon beschriebenen Einzelreaktionen (Seite 131) nachweisen. Der Niederschlag wird einige Male mit destilliertem Wasser gewaschen, mit wenig heißer verdünnter Salzsäure vom Filter gelöst und nach der Heteropolysäureprobe 2 auf (8) geprüft. Ist die Prüfung positiv, handelt es sich um das Paar (6 + 8) bzw. (7 + 8), andernfalls kommen (3 + 7) bzw. (3 + 6) in Frage. Die Entscheidung zwischen (4 + 5) oder (4 + 7) ist ebenfalls leicht. (4) ist auf jeden Fall vorhanden. Da man aber (4) und (5) mittels Heliogenblau SBL quantitativ ausfällen kann, kann man im Filtrat auf (7) nach Tabelle S. 131 prüfen. Ist die Prüfung positiv, dann liegt das Paar (4 + 7) vor, ist sie negativ, ist das Paar (4 + 5) vorhanden.

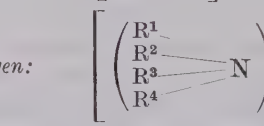
Wir haben bis jetzt die Vorprüfung einer unbekannten capillaraktiven Substanz auf die in Frage kommenden Stoffklassen beschrieben und wenden uns jetzt diesen in unserer neuen Systematik einzeln zu:

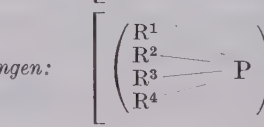
I. Klasse der kationcapillaraktiven Verbindungen.

a) Ternäre und quarternäre Verbindungen.

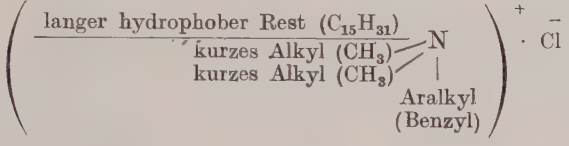
1. *Ternäre Oxoniumverbindungen:* 

2. *Ternäre Sulfoniumverbindungen:* 

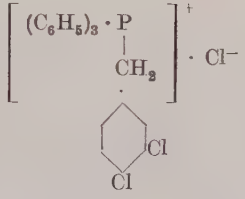
3. *Quarternäre Ammoniumverbindungen:* 

4. *Quarternäre Phosphoniumverbindungen:* 

Dabei bedeuten R^1, R^2, R^3, und R^4 Alkyle, Aryle, Aralkyle usw., auch substituiert. Ein R ist gewöhnlich ein langes Fettalkyl, einige sind oft Methyl. Zwei R können jeweils auch durch einen Ring ersetzt werden (z. B. Produkte aus Pyridin oder aliphatischen Iminen usw.). SG bedeutet eine saure Gruppe z. B. SO_4'', Cl′, Acetat′, Formiat′ usw. Über die möglichen Kreuzungen mit anderen Klassen siehe S. 135 u. 136. Die Formel des „Zephirols" wäre darnach z. B.:



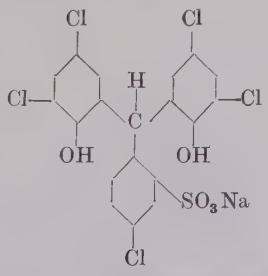
und die des „Eulans NK"[1, 2]:



Bei der Untersuchung von Verbindungen dieser Klasse stellten wir zunächst fest, daß einige Produkte, die wir ihrer Reaktionen wegen anfänglich zu den ternären bzw. quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen gerechnet hatten, gar nicht zu diesen gehören, sondern vielmehr zu der Gruppe der Polyalkyleniminaddukte, unter der wir aber im weiteren Sinne auch Verbindungen mit meist mehreren dreiwertigen Stickstoffatomen verstehen wollen. Auch sie sind, genau wie die Polyalkylenoxydaddukte nur solange keine nichtionogenen Verbindungen, als sie nicht durch Wasser-, Salz- oder Säureanlagerung in nicht-quarternäre Ammo-

[1] Stötter, H.: Moderne Mottenmittel, Angew. Chem. A **59**, 145 (1947).

[2] Man beachte aber, daß es auch Eulane gibt, die dem entgegengesetzten Typ der anioncapillaraktiven Verbindungen angehören, z. B. das „Eulan CN":



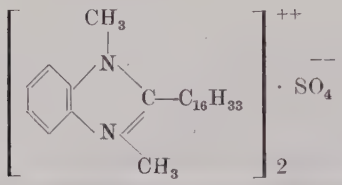
Demzufolge fällen sich Eulan CN und Eulan NK und NKFW gegenseitig aus.

niumverbindungen[1] mit großem (auch aktivem) Kation übergeführt worden sind. Dann verhalten sie sich allerdings bei vielen, aber wie die Tabelle auf S. 138 zeigt, nicht bei allen Reaktionen wie die oben angeführten ternären oder quarternären Verbindungen. Wir wollen zunächst die letzteren behandeln.

Hat die Vorprüfung das ausschließliche Vorhandensein von ternären bzw. quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen (4) ergeben, so orientieren die Schwefel-, Phosphor- und Chlorprobe sowie die Triglykol-Magnesia-Alkaliprobe darüber, ob es sich um eine Phosphonium-, eine Sulfonium- oder Ammoniumverbindung handeln kann. Fehlen sowohl Schwefel, als auch Phosphor und Stickstoff, so kann nur eine Oxoniumverbindung vorliegen. Ist nur Phosphor oder nur Stickstoff oder nur Schwefel vorhanden, so ist der Fall auch völlig klar. Bei Schwefel neben Phosphor oder neben Stickstoff kann entweder die saure Gruppe schwefelhaltig sein, oder es kann sich um eine Kreuzung der oben erwähnten Art handeln. Meist ist jedoch Chlor als saure Gruppe vorhanden. Fehlt dieses, so prüft man durch eine saure Destillation auf flüchtige organische Säuren (flüchtige organische Säure-Prüfung).

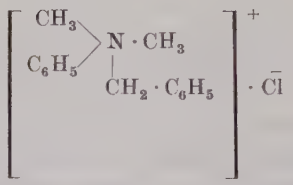
Zur Untersuchung standen uns „Eulan NKFW", „Zephirol", „Sapamin KW" und „Leukotrop O" zur Verfügung.[2] Die Formeln für „Zephirol" und „Eulan NKFW" haben wir schon oben gebracht. Die der zwei anderen Produkte sind:

Sapamin KW



n-Hexadecyl-N-N′-dimethyl-benzimidazoliumsulfat[3]

Leukotrop O



Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumchlorid

Im Prinzip geben alle ternären und quarternären capillaraktiven Verbindungen die bisher für diese Gruppe beschriebenen Reaktionen, doch unterscheiden sie sich natürlich durch das Zentralatom und dadurch, daß sie je nach der Länge und der Konstitution der Liganden manche Gruppenreaktionen nicht geben. Als Beispiel möge folgende Tabelle dienen:

[1] Auch Polyammoniumverbindungen.

[2] In diese Gruppe gehören z. B. noch Quartamon, Desazon und Pergynosan, (E. FLOTOW, vgl. Fußnote 8, S. 115). Außerdem „Eulan NKF", Alkylpyridiniumhalogenide, „Leukotrop W", „Selan T", „Sapamin BCH", Phenanthridinium- u. Morpholiniumsalze, Betonicin, Turicin, Aneurin (Vitamin B1), Cholin, Lecithin, die Cocymase usw.

[3] Schweiz. Patent Nr. 163274 (1933), Ciba.

Reagens.

Verbindung	Platintetrachlorid-Lösung 5% ig	Ferrocyankalium-Lösung 5% ig	n NaOH-Lösung	Brechweinstein-Lösung 5% ig[2]	0,05 n $KMnO_4$-Lösung[1]	Nesslers Reagens	Tanninprobe[3]	Katanol 0 5%	Phosphorprobe	Stickstoffprobe*	Salpetersäure (1:4)[3]	Kristallose 5%[3]	Jodprobe 4[3]	Resorcin-Lösung 5% ig
„Eulan NKFW"	+	—	+ gelb	+	+	+ gelb	+	+	+	—	+	+	+ gelb-grün	+
„Zephirol"	+	+	—	+	+	+ gelbl.	—	+	—	+	+	+	+ gelb-grün	—
„Sapamin KW"	+	+	+ weiß	+	+	+ gelbl.	—	+	—	+	+	+	+ gelb-grün	—
„Leukotrop 0"	+	—	—	—	+	+ gelb	—	+	—	+	—	—	— blau	—

Anmerkungen:

1. „Eulan NKFW" gibt leuchtend violette Flocken, „Zephirol" weinrote dichte Fällung, „Sapamin WK" weinrote Flocken, „Leukotrop 0" braunrote dichte Fällung. Läßt man durch das Reaktionsgemisch etwa 5—10 ml Chloroform durchfallen oder schüttelt man mit diesem kurz durch, so färbt sich die Chloroformschicht kräftig rot bis rotviolett. (Vgl. E. Flotow, Fußnote 8, S. 115, der aber sehr viel verdünnter gearbeitet und deshalb die Niederschlagsbildung nicht beobachtet, sie jedenfalls nicht erwähnt hat und der außerdem noch 10%ige Schwefelsäure zusetzt.) Wir fanden, daß dieser Zusatz nicht erforderlich ist. Tetrachlorkohlenstoff gibt die Reaktion mit oder ohne Schwefelsäure nicht. Dagegen kann man auch Äther verwenden. „Leukotrop 0" reagiert dabei nicht. „Sapamin KW" und „Eulan" geben gefärbte Ätherschichten, deren Färbung aber sehr rasch wieder verschwindet. Nur „Zephirol" gibt eine beständige rotviolette Ätherfärbung.

2. Diese Proben geben positive Reaktionen nur dann, wenn einer der Liganden am Zentralatom ein langes Alkyl ist.

3. Diese Probe ist charakteristisch für Verbindungen ohne langes Alkyl. Diese ergeben keine Fällung, sondern Blaufärbung. Die ein langes Alkyl tragenden Verbindungen ergeben lediglich eine grüne bis braune Trübung bzw. Fällung, die sich auf Zusatz von 0,01 n Jodlösung verstärkt, während bei den Verbindungen mit kurzen Liganden die Blaufärbung bestehen bleibt.

Einen weiteren Einblick in den Aufbau der Verbindungen gestattet die Verseifbarkeitsprobe, die z. B. bei „Eulan NKFW" einen relativ hohen Wert ergibt.

Auf diese Weise ist es immer möglich, auch schon rein qualitativ gewisse Aussagen über den Aufbau der ternären und quarternären Ver-

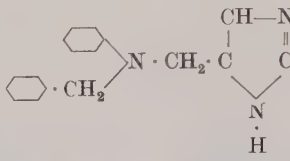
* Triglykol-Magnesia-Alkaliprobe

bindungen zu machen. Auf eine erschöpfende Darstellung aller Möglichkeiten, die sich aus dem bisher Gesagten ohne Weiteres ergeben, kann deshalb hier verzichtet werden.

b) Verbindungen mit meist mehreren dreiwertigen Stickstoffatomen [in Lösung als nicht-quarternäre Ammoniumverbindungen[1] vorliegend (5)].

In diese Gruppe gehören z. B. „Solidogen BSE", „Levogen WW", „Luresin", „Sapamin CH", „Antistin" usw.[2]. Die Konstitutionsformeln für die ersten drei Verbindungen sind noch nicht bekannt.

„*Sapamin CH*" ist: $R^1 \cdot (CH_2)_x \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot \overset{\overset{H}{\cdot}}{N} \cdot (CH_2)_y \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{H}{\cdot}}{\underset{\underset{SG}{\ominus}}{N}}\overset{R^2}{\underset{R^3}{+}}$

„*Antistin*" ist:  (Chlorhydrat).

Weiter gehören in diese Gruppe die Polyalkyleniminaddukte und die entsprechend substituierten Polyamide, Säurehydrazide, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Hexamethylentetramin, Ureide, Guanidine, Semicarbazide, Cyanamide, Dicyanamide, Cyanursäure (Triazine), Diamine und deren Formaldehydkondensationsprodukte usw.[3]. Als spezielle Beispiele seien genannt:

Di-(octylaminoäthyl)-glycin-lactat:

$$\begin{matrix} C_8H_{17} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \\ C_8H_{17} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! N \cdot CH_2 \cdot COOH \quad \text{Lactat}$$

und Alkylaminoäthylglycinhydrochlorid;

Alkyl · NH · CH_2 · CH_2 · NH · CH_2 · COOH · Chlorhydrat — Tego 103 —

(THEODOR GOLDSCHMIDT, Essen[4]), wenn sie auch schon Kreuzungen mit anioncapillaraktiven Verbindungen darstellen.

Die qualitativen Reaktionen dieser Gruppe sind vielfach dieselben, wie die der Gruppe 4 (ternäre und quarternäre Verbindungen). Es handelt sich ja auch hier um kationaktive Stoffe, die auch capillaraktiv sind, wenn sie einen genügend langen hydrophoben Rest besitzen. Trotzdem

[1] Auch Polyammoniumverbindungen.

[2] z. B. auch: Sapamin A, Alkylimidazolinhydrochloride, Percain, Nicotin, Histidin, Histamin usw.

[3] Weiter Imidazoline, Oxazoline, Tetrazole (Cardiazol), Piperazine, Pyrazine und die Purine.

[4] KRÜPE, W.: Desinfektion u. Schädlingsbekämpfung **41A**, 93 (1949).

gelang es uns in der Jodprobe 3 und in der Kaliumpermanganatprobe 1 zwei Reaktionen zu finden, bei der die Verbindungen dieser Gruppe (5) im Gegensatz zu denen der Gruppe (4) negativ reagieren. Die Jodprobe (4) gestattet auch hier die Unterscheidung zwischen kurzen und langen Kohlenwasserstoffresten. So besitzen z. B. „Solidogen BSE" und „Sapamin CH" längere und „Levogen WW" und „Antistin" nur kurze Kohlenwasserstoffreste, wozu auch Phenyl, Benzyl, Naphthyl usw. (auch wenn sie kurz substituiert sind) rechnen. Unter sich können sie dadurch unterschieden werden, daß sie sich bestimmten Reagenzien gegenüber verschieden verhalten, wie die nachfolgende Tabelle beispielhaft zeigen soll:

Prüfung:

Verbindung	Meyers-Reagens	Nefslers-Reagens	Eisen-Ammoniak-Alaun-Lösung 5%ig kochend	Pikrinsäure-Lösung gesättigt	Kaliumcyanat-Lösung 5%ig	Stickstoffprobe S. 182	0,1 n NaOH-Lösung	Natriumazid-Lösung 5%ig	Gelatine-Kochsalz-Probe[5]	Ammoniumchlorid-Lösung 30%ig	Tanninprobe 2	$KMnO_4$-Probe 1
„Solidogen BSE"	+ gelb	+[1] gelbl.	+	+	—	+	—	—	—	—	+	—[6]
„Levogen WW"	+ weiß	+[2] gelb	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—[6]
„Antistin"	+ gelb	+[3] weiß	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—[6]
„Sapamin CH"	+ weiß	+[4] weiß	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—[6]

Wir kommen nunmehr zur Gruppe:

c) Polyalkylenoxydaddukte

(in wässeriger Lösung als kationcapillaraktive Polyoxoniumverbindungen vorliegend).

Diese Gruppe umfaßt folgende oxäthylierte Verbindungen:

1. *Fettalkohole*: $R \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_x \cdot CH_2 \cdot OH$ (Polyäther-alkohol)

[1] Beim Erhitzen über gelb u. orange in gelblichgrün übergehend.

[2] Beim Erhitzen direkt in grüngrau übergehend.

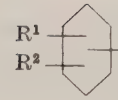
[3] Beim Erhitzen gelb werdend.

[4] Beim Erhitzen gelblich werdend.

[5] Durch dieses Reagens werden z. B. gefällt Eulan NKFW, Sapamin WK und andere ternäre bzw. quarternäre Verbindungen, nicht aber z. B. Zephirol, Beobachtungen, die vielleicht im Hinblick auf die Desinfektionswirkung von quarternären Basen in Gegenwart von Eiweiß von Interesse sind.

[6] Im Gegensatz zu den ternären und quarternären kationcapillaraktiven Substanzen, werden hier keine farbigen Niederschläge und keine gefärbten Chloroformösungen, sondern nur Braunsteinausscheidungen erhalten.

2. *Alkylphenole*[1]:



$$\cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_x \cdot CH_2 \cdot OH$$

(Polyäther-alkohol)

3. *Alkylnaphthole*[1]:

$$\cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_x \cdot CH_2 \cdot OH$$

(Polyäther-alkohol)

4. *Fettsäure-Alkylolamin-äthylenoxydaddukte:*

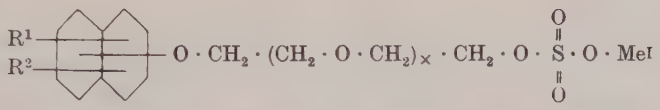
$$R \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot N \cdot (CH_2)_x \cdot OH$$
$$\quad\quad\quad

5. *Fettsäuren*: $R \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{C} \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_x \cdot CH_2 \cdot OH$

(Polyäther-ester-alkohol)

An Stelle der Fettalkohole, der alkylierten Phenole und Naphthole und der Fettsäuren sind natürlich auch die entsprechenden Thioverbindungen denkbar.[1] Auch aromatische oder aliphatisch-aromatische Säuren wären möglich.

Außerdem können die Polyalkylenoxydaddukte durch Sulfonierung an den freien endständigen OH-Gruppen in Sulfonate übergeführt werden, wodurch Äther-, Säureamid-, Säureamidäther- und Estersulfonate entstehen, z. B.:



Praktisch sind uns bis jetzt solche Sulfonate nur von den oxäthylierten Alkylphenolen und Alkylnaphtholen vorgekommen. Diese Verbindungen gehören zwar als Alkoholsulfonate zu den anioncapillaraktiven Verbindungen. Da sie aber nach dem Untersuchungsgang S. 138 ohne weiteres erkannt werden, wenn in der zu untersuchenden Probe nur eine bestimmte Stoffklasse vorhanden ist, sollen ihre analytischen Reaktionen schon hier behandelt und später bei den anioncapillaraktiven Verbindungen nur noch, wo erforderlich, kurz erwähnt werden.

Die unter Ziffer 4 genannten Fettsäure-Alkylolamin-Äthylenoxydaddukte dürfen nicht mit den in Tabelle S. 138 unter Ziffer 2 genannten Alkylolaminkondensaten verwechselt werden. Unter letzteren verstehen wir ausschließlich nicht oxäthylierte Kondensationsprodukte von Alkylolaminen mit entweder ester- oder amidartig gebundenen Fettsäuren. Selbstverständlich sind auch Verbindungen möglich, bei denen sowohl eine ester- als auch eine amidartige Bindung der Fettsäuren vorliegt. Die durch Sulfonierung derartiger Produkte an noch freien Hydroxylgruppen gewonnenen Stoffe gehören in die Gruppe der anioncapillaraktiven Stoffe und werden bei diesen mitbehandelt werden.

Sämtliche Äthylenoxydaddukte geben negative Reaktionen mit der Heteropolysäureprobe 1, der Bromprobe 1, der Ammonmolybdatprobe und der Anionprobe und positive Reaktion mit der Heteropolysäureprobe 2, der Tanninprobe 3, den Jodproben 1 und 2 und der Ammoniumkobaltrhodanidprobe. Die sulfonierten Äthylenoxydaddukte geben im Gegensatz zu den nicht sulfonierten positiv reagierenden Verbindungen, bei der Erwärmungsprobe 2, den Tanninproben 1 und 2 und der Probe mit

[1] DRP 665371 der ehemaligen IG. Farbenindustrie vom 8. September 1938. Erfinder H. Schütte †, C. Schöller BASF und M. Wittwer.

MAYERS-Reagens negative, dafür aber bei der Kationprobe positive Reaktion. Äthylenoxydaddukte mit einem Oxäthylierungsgrad von über 10 werden daran erkannt, daß sie bei der Erwärmungsprobe 1 negativ reagieren, während sie sich bei allen anderen Proben wie die Produkte mit einem Oxäthylierungsgrad bis zu 10 verhalten. Polyalkylenoxydaddukte, die einen aromatischen Kern enthalten, werden durch die Äthylglykol-Schmelz- und Kupplungsprobe erkannt, oxäthylierte Alkylolaminaddukte durch die positive Stickstoffprobe und durch die Verseifbarkeitsprobe. Über die Länge des oxäthylierten Restes unterrichtet die Jodprobe 4. Eine weitere Differenzierung gestattet die Salicylaldehydprobe.

Wir empfanden es schon immer als empfindlichen Mangel, daß dem Analytiker bis jetzt keine Möglichkeit zur Verfügung stand, sich rasch qualitativ darüber zu orientieren, ob eine Substanz verseifbar ist oder nicht. Man mußte, um dies festzustellen, immer quantitativ arbeiten, d. h. mit einem Überschuß von Alkalilauge in einem geeigneten Lösungsmittel, meist Alkohol, während längerer Zeit kochend verseifen und dann den nicht zur Verseifung verbrauchten Anteil Alkalilauge mit Säure zurücktitrieren. Wir fanden nun, daß man in äthylglykolischer Lösung mit äthylglykolischer Alkalilauge in Gegenwart von Phenolpthalein *direkt* verseifen kann[1]. Unsere Methodik haben wir in der Verseifbarkeitsprobe ausführlich beschrieben. Über ihre Anwendung zur raschen direkten Makro-, Halbmikro- und Mikrobestimmung der Verseifungszahl (quantitative Methode) werden wir gesondert berichten.

Ein außerordentlich interessantes, aber von uns erwartetes Verhalten zeigten die oxäthylierten Fettsäuren. Obwohl sie ihrer chemischen Natur nach einwandfrei Ester sind und obwohl alle anderen Ester (Türkischrotöle, Igepon A, Sulfodicarbonsäureester, Alkylolaminester usw.) und sogar Eiweißkondensationsprodukte bei unserer Verseifbarkeitsprobe glatt und einwandfrei positive Reaktion zeigen, verhalten sich die Fettsäurepolyglykolester dabei völlig negativ, während sie nach der üblichen indirekten Verseifungsmethode mit Alkaliüberschuß, auch in äthylglykolischer Lösung, ohne Weiteres verseifbar sind. Für dieses Verhalten bleibt uns keine andere Erklärung, als folgende: Fügt man zu einer Lösung von oxäthylierter Fettsäure — wir stellten dies für äthylglykolische Lösung einwandfrei fest — äthylglykolische Natron- oder Kalilauge (nicht genügend zur vollständigen Verseifung), so wird diese Alkalilauge zunächst zur Bildung von alkalisch reagierenden Polyoxoniumverbindungen der allgemeinen Formel:

[1] REDEMANN, C. E., u. H. J. LUCAS [Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **9**, 521 (1937)] haben Diäthylenglykol als Lösungsmittel für alkalische Überschußverseifung empfohlen.

$$\left[\mathrm{R \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{C} \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot \underset{\underset{Na}{|}}{O} \cdot CH_2)_x \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_y \cdot CH_2 \cdot OH}\right]^{+} \cdot {}^{-}(OH)_x$$

verbraucht und die Estergruppe bleibt vollständig intakt, auch wenn das Reaktionsgemisch längere Zeit auf dem Siedepunkt des Äthylglykols (134° C) gehalten wird. Die Lösung reagiert deshalb in der Siedehitze vom ersten Tropfen der zugesetzten äthylglykolischen Lauge an alkalisch. Fügt man einen Überschuß von äthylglykolischer Alkalilauge zu und titriert man nach etwa 10 min langem Kochen zurück, so findet man, daß die Estergruppe verseift worden ist. Wir wollen zunächst bis zur weiteren Klärung auch noch die Möglichkeit offen lassen, daß zwar auch schon bei Alkaliunterschuß eine Verseifung eintritt, daß aber die dabei gebildete Seife dann mit den gleichfalls entstehenden Polyglykolen zu alkalisch reagierenden Polyoxoniumsalzen zusammentritt[1]:

$$\left[\mathrm{OH \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot \underset{\underset{Na}{|}}{O} \cdot CH_2)_x \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CH_2)_y \cdot CH_2 \cdot OH}\right]^{+} \cdot {}^{-}\mathrm{(O \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{C} \cdot R)_x}$$

Als weitere sehr schöne Reaktion auf nichtsulfonierte Äthylenoxydaddukte, bei der alle anderen Klassen der capillaraktiven Stoffe negative Reaktion geben[2], haben wir die Reaktion mit 5%igen wässerigen Lösungen von Brenzkatechin, Hydrochinon und Resorcin gefunden. Sie erzeugen schon in verdünnten wässerigen Lösungen von Äthylenoxydaddukten einen dicken, weißen Niederschlag. Die von uns durchgeprüften Polyglykole bis zum Mol 2658 waren bei dieser Reaktion negativ. Erst das Polyglykol Mol 4418 ergab ebenfalls positive Reaktion. Phloroglucin verhält sich den Äthylenoxydaddukten gegenüber ganz anders und erzeugt keine Niederschläge.

Bemerkenswert ist, daß diese Niederschläge sich nicht bilden oder sich sofort wieder auflösen, wenn in der Lösung gleichzeitig anion- oder kationcapillaraktive Verbindungen z. B. „Mersolat", „Nekal", sulfonierte Äthylenoxydaddukte oder „Zephirol" usw., wenn auch nur in kleinen Mengen, vorhanden sind oder zugefügt werden. Auch dieses Verhalten läßt sich nur dadurch erklären, daß sich sowohl kation- als auch anioncapillaraktive Stoffe an die Polyäthylenoxydaddukte unter Bildung von löslichen Polyoxoniumverbindungen anlagern können, so daß Brenzkatechin, Hydrochinon und Resorcin nicht mehr zu reagieren vermögen.

---

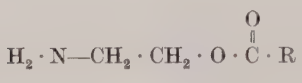
[1] Jedenfalls ergibt eine von freiem Alkali freie Natronseife z. B. in einem neutralen Polyglykol (Mol 458) in der Siedehitze in Gegenwart von Phenolphthalein eine sehr starke Rotfärbung.

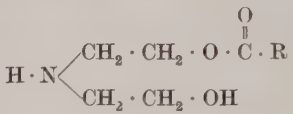
[2] Als einzige positiv reagierende Verbindung haben wir bei Brenzkatechin und Resorcin „Eulan NKFW" gefunden. Bei Hydrochinon ist aber auch bei ihm die Reaktion negativ.

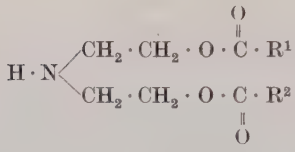
Oxäthylierte Fettsäuren lassen sich durch Kochen mit Schwefelsäure 1 : 3 in Polyglykole und Fettsäuren spalten. Der Nachweis beider wird später beschrieben. Ebenso die Feststellung, ob es sich um gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren handelt.

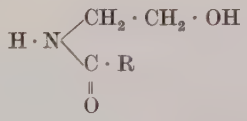
II. Nichtionogene Verbindungen.

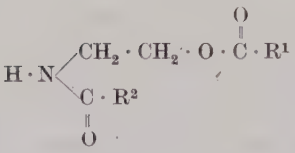
Zu dieser Gruppe rechnen wir die Alkylolaminkondensate und die Polyalkoholkondensate. Als erstere kommen vor allem Verbindungen des Mono-, Di- und Triäthanolamins in Frage, die Fettsäurereste ester- oder amidartig oder in beiden Formen gebunden enthalten, z. B.

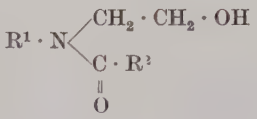


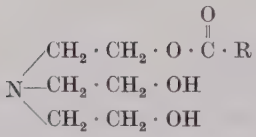


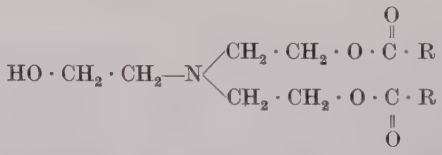












Im Analysengang fallen sie zunächst dadurch auf, daß sie, wie die Tabelle S. 138 zeigt, mit einer großen Anzahl der von uns benutzten Reagenzien keine Reaktion geben. Positiv ist bei ihnen natürlich die Stickstoffprobe. Wir haben weiter gefunden, daß die käufliche Diazoverbindung „Nitrazol CFK“[1] in Natriumbicarbonat-Lösung ein ausgezeichnetes Reagens auf Ammoniak und Ammoniumverbindungen und ebenso auf Alkylolamine ist. Da die Anwesenheit von Ammoniumsalzen sehr leicht durch Kochen der wässerigen Lösung mit Magnesiumoxyd festgestellt werden kann, ist die Nitrazol CFK-Probe bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen in dieser Gruppe spezifisch für die Alkylolaminverbindungen. Ammoniumsalze

[1] Naphtholchemie, Offenbach a. M.

geben mit diesem Reagens eine intensiv rotorange, Triäthanolamin keine, Diäthanolamin eine fahlgelbe und Monoäthanolamin eine stark gelbe Färbung, bzw. bei größerer Menge die entsprechenden Niederschläge[1]. Auch substituierte Alkylolamine geben die Reaktion. Weitere Aufschlüsse über die Konstitution der zu untersuchenden Verbindungen dieser Gruppe geben die Nesslers-Reagens-Probe und die Verseifbarkeitsprobe. Man kann die Nitrazol CFK-Probe auch nach der Verseifung, d. h. nach der Abspaltung der Fettsäuren noch einmal durchführen (nach der Verseifung neutralisieren und mit Bicarbonat versetzen) und erhält dann die Reaktion noch viel schärfer. Ein weiteres Charakteristikum für die Alkylolaminkondensate ist die Tatsache, daß sie bei der Kaliumpermanganatprobe 2 augenblicklich eine Grünfärbung ergeben.

Unter Polyalkoholkondensaten verstehen wir die Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen, z. B. von Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Propandiolen, Butan-di, -tri- und -tetraolen, Hexiten usw., z. B. nach dem Schema:

$$\begin{array}{llll} CH_2 - CH - CH - CH_2 \cdot O \cdot C \cdot R \\ | \quad\quad | \quad\quad | \quad\quad\quad\quad \| \\ OH \quad\quad OH \quad\quad OH \quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

Sie enthalten weder Stickstoff noch Schwefel noch Halogen usw., sondern nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und geben positive Verseifbarkeitsprobe. Nach ihrer alkalischen Verseifung geben sie meist die Wagenaarsche Reaktion positiv und beim Kochen mit Nesslers-Reagens, besonders in sehr stark alkalischer Lösung, eine Schwarzfärbung durch ausgeschiedenes metallisches Quecksilber. Glycerin, auch neben Glykol, läßt sich im Sauerwasser nach der Verseifung nach den üblichen in der Literatur beschriebenen Methoden nachweisen.

III. Anioncapillaraktive Verbindungen.[2]

Die Zahl der zu dieser Gruppe gehörenden Textilhilfsmittel ist erheblich größer als die der bisherigen Gruppen, weil in ihr außerordentlich viele Variations- und Kombinationsmöglichkeiten gegeben sind. Es ist deshalb erforderlich, sie nach großen allgemeinen Unterscheidungsmerkmalen in Untergruppen zusammenzufassen:

1. Seifen: Salze[3] von Fett-, Ketoncarbon, Oxyfett-, Polyoxyfett-, Harz-, Wachs-, Naphthen- und Gallensäuren[4]:

$$\underline{\text{langer aliphatischer oder alicyclischer hydrophober Rest (R)}} \; \overset{O}{\overset{\|}{C}} — O \cdot Me^I$$

[1] Siehe Hinweis auf Echtrot AL-Salz S. 176.

[2] In allen drei Klassen finden sich auch biologisch und medizinisch wichtige Stoffe, für die die angegebenen Reaktionsmöglichkeiten also auch zutreffen können.

[3] Metall- oder Ammonium- oder Amin- oder Alkylolaminsalze.

[4] Vgl. Wurzschmitt, B.: Wasch- u. Reinigungsmittel, Chem.- Techn. Untersuchungsmeth., Erg. Bd. III, S. 608 (Springer 1940).

R kann auch Oxy- und Ketogruppen enthalten und durch andere Gruppen z. B.

—C=C—, —NH—, —NH · C(=O)—, —O—, —S—, —SO_2— usw. unterbrochen sein, wobei aber immer noch *ein* verhältnismäßig langer Rest bleiben muß. Wegen der Wichtigkeit einzelner Vertreter dieser Möglichkeiten (z. B. Eiweißkondensationsprodukte) werden sie getrennt aufgeführt, z. B.:

2. Salze[1] *von Fettsäurekondensationsprodukten mit Oxyalkylcarbonsäuren:*

langer hydrophober Rest (R) — C(=O) · O · R · COO · Me^I (*Ester*)

3. Salze[1] *von Fettsäurekondensationsprodukten mit Aminoalkylcarbonsäuren:*

langer hydrophober Rest (R) — C(=O)—N(R^1) · R^2 · COO · Me^I (*Säureamide*)

4. Salze[1] *von Fettsäurekondensationsprodukten mit Oxyalkylsulfosäuren:*

langer hydrophober Rest (R) — C(=O) · O · R^1 · SO_3 · Me^I (*Ester*; ≡C—S-*Bindung*)

5. Salze[1] *von Fettsäurekondensationsprodukten mit Aminoalkylsulfosäuren:*

langer hydrophober Rest (R) — C(=O)—N(R^1) · R^2 · SO_3 · Me^I (*Säureamide*; ≡C—S-*Bindung*)

6. Salze[1] *von sulfonierten Ölen:*

langer hydrophober Rest (R) — C(=O)—O · Me^I / O—SO_3 · Me^I (*Ester*; —O—S-*Bindung*)

Die Carboxylgruppe kann durch Veresterung oder Amidierung blockiert sein, z. B.:

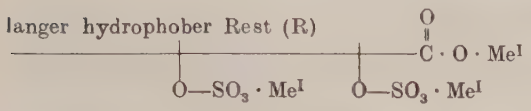
langer hydrophober Rest (R) — C(=O) · O · R / O—SO_3 · Me^I

oder (*Ester*; —O—S-*Bindung*)

langer hydrophober Rest (R) — C(=O) · N(R^1)(R^2) / O—SO_3 · Me^I (*Ester*; —O—S-*Bindung*)

Die Sulfonierung kann auch mehrfach, zum Teil kann daneben auch echte Sulfierung (≡C—S—Bindung) erfolgt sein.

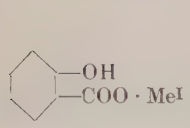
[1] Metall- oder Ammonium- oder Amin- oder Alkylolaminsalze.



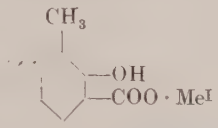
(*Ester*; —O—S-*Bindung*)

Auch die Estolide gehören hierher.

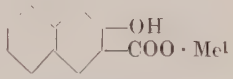
7. Salze[1] *von aromatischen Monocarbonsäuren z. B.:*



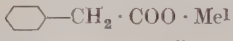
z. B. Salicylsaures Natrium



z. B. o—Kresotinsaures Ammonium



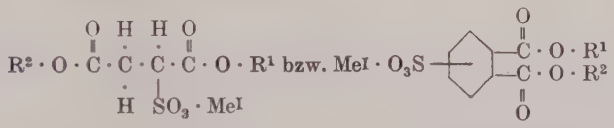
z. B. 2—3—Oxynaphthoesaures Natrium



z. B. Phenylessigsaures Äthanolamin

z. B. Phenoxyessigsaures Natrium.

8. Salze[1] *von Sulfodicarbonsäureestern:*

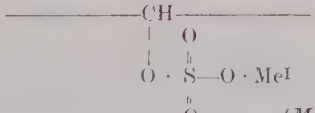


Sulfobernsteinsäure*ester* Sulfophthalsäure*ester*

(≡C—S-*Bindung*)

9. Fettalkoholsulfonate: langer hydrophober Rest (R) · $CH_2 \cdot O \cdot \overset{O}{\overset{\|}{S}}(=O) \cdot OMe^I$

und (*Endständige Estergruppe*) (—O—S-*Bindung*)



(*Mittelständige Estergruppe*) (—O—S-*Bindung*)

10. Salze[1] *von Alkylsulfosäuren:*

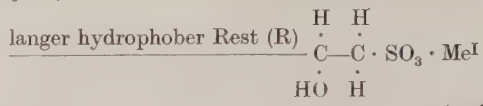
langer hydrophober, auch alicyklischer Rest (R) [2]

(≡C—S-*Bindung*)

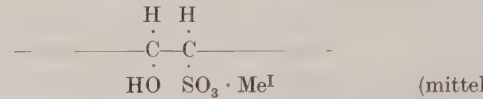
[1] Metall- oder Ammonium- oder Amin- oder Alkylolaminsalze.

[2] Siehe Anm. 2 S. 154.

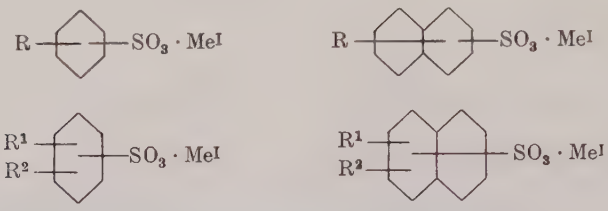
11. Salze[1] *von Oxyfettalkylsulfosäuren:*



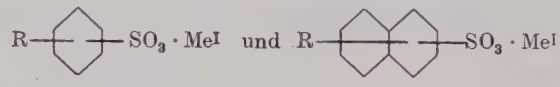
und



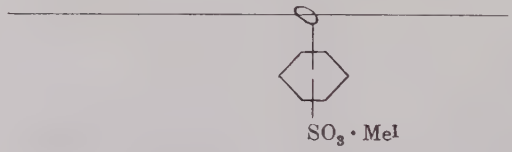
12. Salze[1] *von Alkyl-Arylsulfosäuren:*



R, R^1 und R^2 sind kurze Alkyle, bezw. Aralkyle. Die Arylreste können auch noch anderweitig substituiert sein. Entsprechend mit langem R:

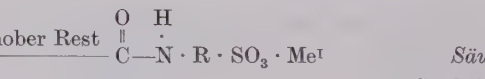


bezw.



R = langes Alkyl (*überall* ≡C—S-*Bindung*)

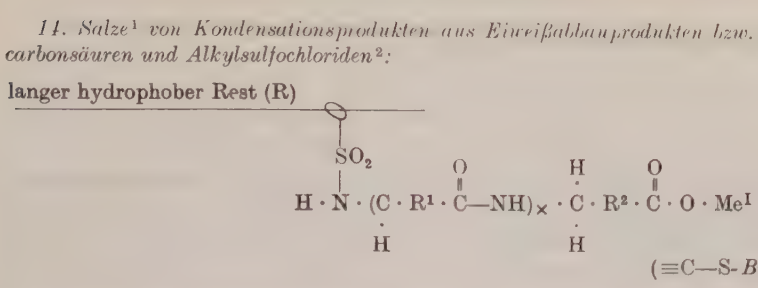
13. Salze[1] *von Kondensationsprodukten von Fettsäureamiden mit Oxyalkylsulfosäuren:*



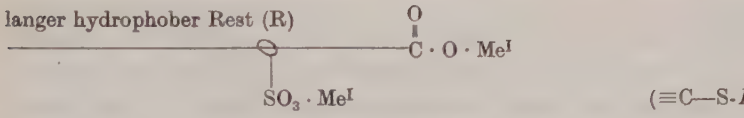
[1] Metall- oder Ammonium- oder Amin- oder Alkylolaminsalze.

[2] Die kleine Öse soll bedeuten, daß der an ihr sitzende Rest statistisch über die ganze Kettenlänge verteilt ist, bzw. sein kann.

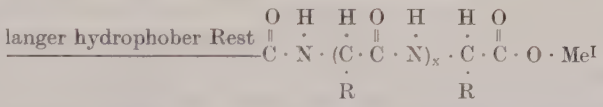
14. Salze[1] *von Kondensationsprodukten aus Eiweißabbauprodukten bzw. Aminocarbonsäuren und Alkylsulfochloriden*[2]*:*



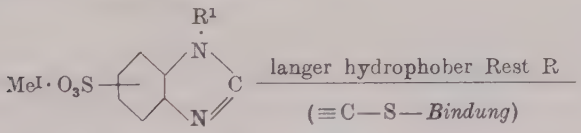
15. Salze[1] *von Fettsulfosäuren*[2]*:*



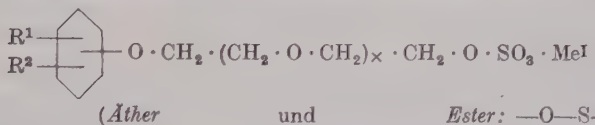
16. Salze[1] *von Fettsäure-Eiweißkondensationsprodukten:*



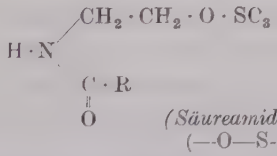
17. Salze[1] *von sulfierten Kondensationsprodukten aus Fettsäuren und aromatischen o-Diaminen:* (Benzimidazolsulfonate)[3]



18. Salze[1] *von sulfonierten Alkylenoxydaddukten nach Tabelle* S. 138 u. 147, z. B.:



19. Salze[1] *von sulfonierten Alkylolamin-Fettsäurekondensaten* (S. 150), z. B.:

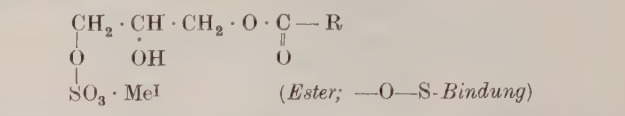


[1] Metall- oder Ammonium- oder Amin- oder Alkylolaminsalze.

[2] Vgl. Anm. 2 auf S. 154.

[3] Die nach WALDMANN u. CHWALA (DRP 664475) aus aliphatischen Diaminen entstehenden Produkte z. B. aus Äthylendiamin, Äthylendiaminchlorhydrat und Stearinsäure: 2-Heptadecylimidazolinhydrochlorid, gehören in die Gruppe der kationcapillaraktiven Stoffe Ib.

20. Salze[1] *von sulfonierten Polyalkohol-Fettsäurekondensaten* (S. 151), z. B.:



Anmerkung: Den Seifen und den Kondensationsprodukten der Fettsäuren können sowohl gesättigte, als auch ungesättigte Fettsäuren zu Grunde liegen. In sulfonierten oder sulfierten Fettsäuren kann die Gruppe –COO · Me^I durch die veresterte oder amidierte Carboxylgruppe ersetzt sein.

Um auch dem auf diesem Gebiet weniger bewanderten Leser die Orientierung zu erleichtern, wollen wir, soweit es erforderlich erscheint, zu einzelnen Gruppen noch einige Erläuterungen geben bzw. jeweils einige typische Vertreter mit ihren Handelsnamen anführen, soweit diese über die ursprüngliche Herstellerbezeichnung hinaus auch zu einem Gattungsbegriff geworden sind:

In die *Gruppe 2* würden z. B. gehören Ester aus Fettsäuren und Oxycarbonsäuren, wie Glykolsäure, Wein-, Citronen-, Salicylsäure usw.

Als typischer Vertreter der *Gruppe 3* sei das „Medialan A "genannt.

Die *Gruppe 4* ist bekannt geworden durch das „Igepon A".

Der charakteristische Vertreter der *Gruppe 5* ist das „Igepon T".

Die *Gruppe 6* umfaßt die nach den Seifen ältesten Textilhilfsmittel: die sulfonierten Türkischrotöle, die „Monopolseifen", die „Monopolbrillantöle", „Prästabitöle," „Humectole" usw.

Als typischer Vertreter der *Gruppe 9* seien die „Gardinole" genannt.

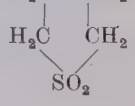
Neben den auf S. 153 schematisch angegebenen externen und internen Fettalkoholsulfonaten kann bei der Sulfonierung ungesättigter Fettalkohole auch etwas echte Sulfosäure mit ≡C-S-Bindung entstehen. Neben den Fettalkoholen mit gesättigtem Fettalkohol gibt es auch Sulfonate mit ungesättigtem Fettalkohol.

Rein schematisch hätten sich in unserer Klasseneinteilung an die Alkoholsulfonate die Ester der Fettalkohole mit anderen anorganischen und organischen Säuren z. B. der Phosphorsäuren, der Thioschwefelsäure, der Sulfoessigsäure und der Phthalsäure anreihen müssen. Da diese Verbindungen bis jetzt aber kaum größere technische Bedeutung erlangt haben, möchten wir sie hier nur erwähnen. Die Ester der Sulfophthalsäure sind dagegen in der Gruppe 8 besonders aufgeführt worden.

Hier wären auch die Sulfonate von Alkylcyclohexanolen und Alkyloxy-Sulfolanen[2] zu erwähnen.

[1] Metall- oder Ammonium- oder Amin- oder Alkylolaminsalze.

[2] Sulfolan (Shell Development Co., A. P. 2451299) ist Cyclotetramethylensulfon:



Die ersten Vertreter der *Gruppe 10* waren die „Mersolate". Sie werden gewonnen durch Sulfochlorierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe und Verseifung der entstandenen Sulfochloride. Neuerdings gewinnt man sie auch durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Olefine und Austausch des Chlors gegen die $-SO_3$-Na-Gruppe mittels Natrium-sulfit bzw. -bisulfit. Diese Produkte sind daran erkenntlich, daß sie an den Nachbarkohlenstoffen zu den die Sulfogruppe in $\equiv$C-S-Bindung tragenden C-Atomen noch eine NO-Gruppe besitzen. In diese Gruppe gehören auch die Erdölsulfonate mit $\equiv$C-S-Bindung, die gewöhnlich auch noch alicyclische Anteile enthalten. Der Ring in der schematischen Formel soll andeuten, daß bei der Sulfochlorierung die Sulfochloridgruppe und damit später die Sulfogruppe sich statistisch über die ganze Kettenlänge verteilt.

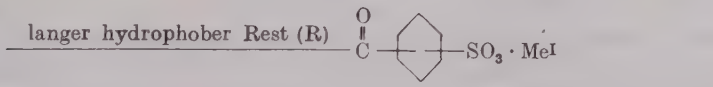
Die *Gruppe 11* wird repräsentiert durch die sogenannten „Amphoseifen", gewonnen durch Sulfierung von Monoolefinen unter besonderen Bedingungen.

Die ersten Vertreter der *Gruppe 12* waren die „Nekale". In diese Gruppe gehören auch das „Mayamin" (Tetrahydronaphthalinsulfosaures Natrium), manche „Leonile", das „Oktatron" (Oktohydroanthracen-m-sulfosaures Natrium), das „Ludigol" (m-Nitrobenzolsulfosaures Natrium), das Monobenzyl- und das Dibenzylanilin-p-sulfosaure Natrium usw.

Durch Umsatz von Chlorparaffinen mit Aromaten in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Sulfierung gewinnt man die sogenannten Phenylmepasinsulfonate, auch „Igepal NA" und in Amerika „Naccanole" genannt.

Als Aromaten kommen hauptsächlich Benzol, Naphthalin, Diphenyl, Diphenyläther, die entsprechenden Sulfone usw. in Betracht.

In diese Gruppe möchten wir auch die durch Kondensation von Fettsäurechloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und nachfolgende Sulfierung erhältlichen, fettaromatischen Ketonsulfosäuren bzw. ihre Salze einordnen:



($\equiv$C—S-*Bindung*)

Ein bekannter Vertreter der *Gruppe 16* ist das „Lamepon A".

Gruppe 17 umfaßt die „Ultravone". R^1 ist dabei u. a. auch Benzyl und dann meist auch seinerseits sulfiert.

Hat die Vorprüfung die ausschließliche Anwesenheit von anioncapillaraktiven Substanzen ergeben oder hat man sich, falls Gemische mit anderen störenden Gruppen capillaraktiver Stoffe vorlagen, durch Ausfällung der störenden Stoffe mittels geeigneter kation- oder anionaktiver Farb.

stoffe[1] eine Lösung hergestellt, die nur noch anioncapillaraktive[2] Stoffe enthält, dann steht man vor der Aufgabe, nun aus der Fülle der nach den S. 151—156 möglichen Verbindungen die tatsächlich vorliegenden zu ermitteln. Es ist klar, daß es unmöglich ist, für alle diese Einzelvertreter besondere, nur ihnen eigene Spezialreaktionen aufzufinden. Darauf kommt es aber auch gar nicht so sehr an, sondern es genügt in den meisten Fällen schon die Feststellung, welche der 20 Verb.-Gruppen der Klasse III vorliegen. Es gelang uns aber auch Reaktionen auszuarbeiten, die darüber hinaus doch noch eine weitere Einengung auf einzelne ihrer Vertreter gestatten.

Zunächst geben die Triglykol-Magnesia-Alkali- und die Schwefel-, Phosphor-, Chlor-Probe die Möglichkeit, die 20 Verbindungen in folgende 4 Gruppen aufzuteilen:

I. Verbindungen, die weder Schwefel noch Stickstoff enthalten	II. Verbindungen, die nur Stickstoff aber keinen Schwefel enthalt.	III. Verbindungen, die nur Schwefel aber keinen Stickstoff enthalten	IV. Verbindungen, die Schwefel und Stickstoff enthalten
		Verbindungen Nr.:	
1	3	4	5
2	16	6	6 (nur wenn
7	Gallenseife	8	amidiert)
		9	13
		10	14
		11	17
		12	19.
		15	
		18	
		20	

Liegen Ammonium-, Amin- oder Alkylolaminsalze vor,[3] dann fällt die Triglykol-Magnesia-Alkali-Probe auf jeden Fall positiv aus, auch wenn das capillaraktive Anion keinen Stickstoff enthält. Es bleiben dann nur noch 2 Gruppen: Gruppe II (die I) und Gruppe IV (die III) mit umfassen. Man kann sich nun entweder damit begnügen, (in sehr vielen Fällen werden die später beschriebenen Reaktionen doch Aufklärung über den Aufbau der Verbindung geben), oder aber man zerlegt die wässerige Lösung des Methanolauszuges[4] der ursprünglichen Probe im Scheidetrichter mit überschüssiger Schwefelsäure, nimmt die ausgeschiedenen

[1] Oder anderer Reagentien z. B. Heteropolysäuren usw.

[2] Man kann auch mit anionfällenden Reagentien z. B. mit löslichen Tonerden die anioncapillaraktiven Stoffe entfernen und die kationcapillaraktiven in Lösung behalten.

[3] Ob nur solche und keine Alkalisalze vorliegen, ergibt die Alkaliprobe.

[4] Bei seiner Herstellung (S. 108) ist es in den meisten Fällen vorteilhaft, dabei gleich das Unverseifbare durch Ausschütteln mit Petroläther zu entfernen.

anioncapillaraktiven Säuren in Äther oder manchmal besser in Amylalkohol auf, neutralisiert mit methanolischer Natronlauge, verdampft zur Trockne und trocknet bei 130° C. Man hätte bei dieser Gelegenheit den Methanolextrakt auch von etwa vorhandenem Harnstoff befreit. (Es ist wichtig, die verwendeten Lösungsmittel: Äther, Amylalkohol und Methanol restlos zu entfernen, weil sie die später beschriebene Kaliumpermanganatprobe stören würden.) Dann liegen zur weiteren Untersuchung die Alkalisalze vor und man hat damit wieder die Möglichkeit der Unterteilung in die Gruppen I—IV:

I.

Nach der Vorprüfung kommen nur die Verbindungen der Gruppe 1 *(Seifen), 2 (Salze von Fettsäurekondensationsprodukten mit Oxyalkylcarbonsäuren) und 7 (Salze von aromatischen Monocarbonsäuren)* in Frage.

Die Essigsäureprobe fällt nur bei den Seifen positiv aus. Daneben können natürlich noch Verbindungen nach 2 und 7 vorhanden sein. Die gleichzeitige Anwesenheit von Verbindungen der Gruppe 2 würde durch die Verseifbarkeitsprobe einwandfrei erkannt. Sind nur Verbindungen nach 7 vorhanden, so läßt die Jodprobe 4 dies ohne weiteres erkennen. 7 neben 1 und 2 wird durch die Äthylglykol-Alkalischmelz- und Kupplungsprobe nachgewiesen. Das Vorliegen ungesättigter Fettsäuren oder Oxyfettsäuren wird in Abwesenheit von Verbindungen der Gruppe 7 durch die Kaliumpermanganatprobe 2 erkannt. Die Anwesenheit von Gallenseife weist man durch die Reaktionen von Liebermann und Burchard[1] (Chloroform, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure), Salkowski[1] (Chloroform und Schwefelsäure), Pettenkofer[2] (Schwefelsäure und Zucker) oder die Furfurol-Schwefelsäure-Prüfung nach. Kolophonium- und Abietinseifen werden nach Storch-Morawski[2] oder nach Halphen-Grimaldi[2] nachgewiesen. Zu den Prüfungen können die methanolischen Lösungen des Methanolextraktes verwendet werden. Naphthensäureseifen ergeben bei der Pettenkoferschen Prüfung nur eine sepiabraune Färbung, so daß sie den Nachweis von Gallenseifen nicht stören. Nur Kolophoniumseifen geben mit Bromwasser einen dicken gelblichen Niederschlag.

II.

Nach der Vorprüfung kommen nur die Verbindungen von *3 (Salze von Fettsäurekondensationsprodukten mit Aminoalkylcarbonsäuren) und 16 (Salze von Fettsäure-Eiweißkondensationsprodukten)* in Frage.

Falls die zu untersuchende Probe nur aus Gallenseife besteht, würde sie wegen des bei ihr positiven Ausfalles der Triglykol-Magnesia-Alkali-

[1] Mercks Reagenzien-Verzeichnis (1933).
[2] Chem. Zbl. I, 202 (1903); I, 175 (1908).

Probe in diese Gruppe eingereiht werden. Man muß deshalb auch in dieser Gruppe die in I angeführten Proben auf die Anwesenheit von Gallenseife durchführen. Sowohl die Verbindungen der Gruppe 3, als auch der Gruppe 16 ergeben bei der Verseifbarkeitsprobe stark positive Reaktion. Sie unterscheiden sich dadurch, daß nur die Fettsäure-Eiweißkondensationsprodukte eine positive Biuretreaktion geben: Zu der gelösten oder fein gepulverten Substanz fügt man überschüssige Natronlauge und darauf *tropfenweise sehr verdünnte* Kupfersulfatlösung und schüttelt oder rührt nach jedesmaligem Zusatz von Kupfersulfat um. Zuerst auftretende Rosafärbung, die später in Violett und schließlich in Blauviolett übergeht, zeigt den positiven Ausfall der Reaktion an. Ebenso wird die Nitrazol CFK-Probe von den Eiweißkondensationsprodukten positiv gegeben. (Auch die „Medialane" geben einen Niederschlag. Dieser ist aber nicht stark rot bis rotbraun gefärbt, wie bei den Eiweißkondensationsprodukten). Durch diese zwei Reaktionen wird zwar erkannt, daß Eiweißkondensationsprodukte vorhanden sind. Will man aber noch feststellen, ob daneben auch medialanartige Verbindungen vorhanden sind, so muß man die Jodprobe 3 zu Hilfe nehmen, bei der nur die letzteren positive Reaktion, d. h. starke Trübung hervorrufen[1].

III.

Nach der Vorprüfung kommen nur die Verbindungen von *4 (Salze von Fettsäurekondensationsprodukten mit Oxyalkylsulfosäuren), 6 (Salze von sulfonierten Ölen), 8 (Salze von Estern von Sulfodicarbonsäuren), 9 (Fettalkoholsulfonate), 10 (Salze von Alkylsulfosäuren), 11 (Salze von Oxyfettalkylsulfosäuren), 12 (Salze von Alkyl-Arylsulfosäuren), 15 (Salze von Fettsulfosäuren), 18 (Salze von sulfonierten Alkylenoxydaddukten) und 20 (Salze von sulfonierten Polyalkohol-Fettsäurekondensaten)* in Frage.

Nur die sulfonierten Äthylenoxydaddukte geben positive Reaktion nach der Heteropolysäureprobe 2. Sie werden daran neben allen anderen Verbindungen von Klasse III erkannt. Bei der Verseifbarkeitsprobe in Äthylglykol als Lösungsmittel, reagieren nur die Verbindungen der Gruppen 4, 6, 8 und 20 positiv. Mit Triglykol als Lösungsmittel reagieren dagegen auch noch die Verbindungen der Gruppen 9 und 11 positiv. Man kann daher nach dem Ausfall der Verseifbarkeitsprobe folgende Unterteilung vornehmen:

	A	B	C
Klassen:	4	9	10
	6	11	12
	8		15
	20		18

[1] Die Magnesiumsulfatprobe ist bei Eiweißkondensationsprodukten negativ, bei medialanartigen Produkten positiv.

Wir untersuchen zunächst die qualitativen analytischen Reaktionen der *Gruppe A*:

Die Anwesenheit von Sulfodicarbonsäureestern, als welche zur Zeit praktisch nur Sulfobernsteinsäure- und Sulfophthalsäureester in Frage kommen, erkennt man durch die Salicylaldehydprobe, ergänzt durch die Resorcinprobe. Während alle anderen in A noch möglichen Verbindungen bei der Salicylaldehydprobe braune bis braunrote, *trübe* Reaktionsgemische ergeben, erhält man bei Sulfobernsteinsäureestern eine grüne (dichroitisch-violette), *klare* Lösung, bei Sulfophthalsäureestern eine rote, *klare* Lösung. Beide zeigen nach dem Verdünnen mit etwa 200 ml Wasser und Übersättigen mit Ammoniak unter der Ultra-Analysenlampe eine schöne grüne Fluorescenz. Noch besser lassen sich beide unterscheiden durch die Resorcinprobe. Dabei entsteht bei den Sulfobernsteinsäureestern eine *rosa*, bei den Sulfophthalsäureestern eine *violett*rosa Lösung, die unter der Ultra-Analysenlampe bei ersterer gelblichgrau, bei letzterer blauviolett fluoresciert. Verdünnt man mit etwa 200 ml Wasser und übersättigt man mit Ammoniak, so sind die entsprechenden Fluorescenzfarben grau und rein himmelblau. Erhält man bei der Salicylaldehydprobe zwar die charakteristische Fluorescenz der Sulfodicarbonsäureester, aber trübe Lösung, so zeigt das die gleichzeitige Anwesenheit von Verbindungen der Gruppen 4, 6 und 20 an. Sulfodicarbonsäureester ergeben bei der Jodprobe 4 eine blaue, die übrigen Verbindungen von A eine weinrote bis rotviolette Farbe. Allen gemeinsam ist, daß man aus dem Rückstand der Verseifbarkeitsprobe nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Äther Fettsäuren bzw. Oxyfettsäuren isolieren und nach der Fettsäureprobe nachweisen kann. In der ausgeätherten, wässerigen, salzsauren Lösung läßt sich bei Verbindungen der Gruppen 4 und 8 SO_4''-Ion nicht, bei den Verbindungen der Gruppen 6 und 20 dagegen nachweisen. Bei den Verbindungen der Gruppen 6 und 20 fällt die Wagenaarsche Prüfung auf Alkohole mit Hydroxylgruppen an unmittelbar benachbarten C-Atomen positiv aus, soweit Glycerin oder andere Polyalkohole mit benachbarten OH-Gruppen vorhanden sind. Die Kaliumpermanganatprobe 2 zur Unterscheidung, ob gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren vorliegen, führt man in Gruppe A am besten mit den nach der Verseifbarkeitsprobe ausgeätherten und vom Äther restlos befreiten freien Fettsäuren durch. Die Magnesiumsulfatprobe fällt in dieser Gruppe nur bei den hochsulfonierten negativ, die Essigsäureprobe nur bei den niedrigsulfonierten Ölen positiv aus.

Die *Gruppe B* umfaßt die Fettalkoholsulfonate und die Salze von Oxyalkylsulfosäuren. Über die Länge des Fettrestes orientiert die Jodprobe 4. Je mehr weinrot die Reaktion ausfällt, desto länger, je mehr rotviolett bis violettblau, desto kürzer die Ketten. Die Kaliumpermanganatprobe 2 zeigt bei den Fettalkoholsulfonaten, ob ungesättigte oder gesättigte

Alkohole vorliegen. Bei den Oxyalkylsulfosäuren ist die Anwesenheit von ungesättigten Verbindungen unwahrscheinlich. Will man trotzdem darauf prüfen, kann man dies durch den Jodverbrauch bei der Jodprobe 4 tun. Daß die Kaliumpermanganatprobe 2 bei den Oxyalkylsulfosäuren sehr rasch in grün umschlägt, unterscheidet diese von den Alkoholsulfonaten mit gesättigten Alkoholen. Die Fettalkoholsulfonate heben sich weiter von den Salzen von Oxyfettsulfosäuren dadurch ab, daß nur bei den ersteren beim Kochen der wässerigen 1%igen Lösung mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure 1 : 3 Fettalkohole abgespalten werden, während die letzteren als echte C-Sulfosäuren dabei nicht gespalten werden. Die Abscheidung von Fettalkoholen erkennt man schon bei kleinen Mengen sehr schön durch die „Fluorol 5G"-Probe[1]. Äthert man nach der sauren Verkochung aus, so ist nur im Sauerwasser der Fettalkoholsulfonate SO_4''-Ion nachweisbar, nicht dagegen im Sauerwasser der Oxyfettsulfosäuren.

In der *Gruppe C* kommen Salze von Alkylsulfosäuren (Mersolate), Salze von Alkylarylsulfonaten (Nekale und Phenylmepasinsulfonate), Salze von Fettsulfosäuren und Salze von sulfonierten Alkylenoxydaddukten in Frage. Letztere werden neben allen anderen Verbindungen dieser Gruppe durch den positiven Ausfall der Heteropolysäureprobe 2 erkannt. Bei Jodprobe 4 ergeben die Mersolate[2] und die Phenylmepasinsulfonate eine violette, die nekalähnlichen Produkte eine rein blaue, die Salze von Fettsulfosäuren eine weinrote Färbung. Die Anwesenheit von Alkylarylsulfonaten wird durch die Äthylglykol-Alkalischmelz- und Kupplungsprobe, sowie die Nitrier- und die Nitrazol CFK-Probe nachgewiesen. Bei der Kaliumpermanganatprobe 2 sind die Mersolate und die Salze von Fettsulfosäuren mit gesättigtem Fettrest stundenlang, meist sogar über Nacht, beständig, während die Nekale und Phenylmepasinsulfonate verhältnismäßig rasch über blau nach grün umschlagen.

Über weitere Unterschiede der hierher gehörenden Verbindungen unterrichtet nachfolgende Tabelle:

Substanz	Natronwasserglas-Lösung konz.	Mohrsches Salz 5%ig	Ammoniumchlorid-Lösung 30%ig	Magnesiumsulfat-Lösung 2%ig
Mersolate	—	—	—	—
Nekale	+	+	—	+
Phenylmepasinsulfonate	—	—	—	—
Fettsulfosäuren	+	+	+	+

Man versetzt die wässerige 1%ige Lösung der Methanolextrakte der zu untersuchenden Substanz tropfenweise mit den Reagenzien. Die bei den ersten Tropfen Reagenszugabe beim Schütteln auftretende Fällung

[1] Fluorol 5 G: BASF, Ludwigshafen a. Rh.

[2] Enthalten sie überwiegend Di- und höhere Sulfonate, ergeben sie blaue Färbung.

bedeutet positive Reaktion. Bei Prüfung mit Magnesiumsulfat gibt Phenylmepasinsulfonat mit einem sehr großen Überschuß an Reagens allmählich auch eine Fällung. Eine weitere Unterscheidung, welche Substanzen vorliegen, lassen die Salicylaldehydprobe, die Schwefelsäure- und die Salpetersäureprobe zu. Durch geeignete Kombinationen der Methoden und das Arbeiten mit Typlösungen, ist es auch möglich, die schwierige Aufgabe des Nachweises von Mersolaten neben Nekalen und Phenylmepasinsulfonaten zu lösen. Ergibt z. B. die Probe mit Ammoniumchlorid, daß Fettsulfosäuren nicht anwesend sind, so beweist schon eine sehr lange, auf violett bzw. blauviolett stehenbleibende Kaliumpermanganatprobe 2, die Anwesenheit von Mersolat. Ist dagegen Fettsulfosäure vorhanden, so filtriert oder zentrifugiert man vom Ammoniumchloridniederschlag ab. In einer Lösung, die aber nur Mersolate und Nekal und (oder) Phenylmepasinsulfonate enthält, läßt sich die Anwesenheit von Mersolaten mit Hilfe der Schwefelsäure-Salpetersäure-Probe[1] unter der Ultra-Analysenlampe, wenn es sich nicht nur um verschwindend kleine Mengen handelt, nachweisen. Am sichersten gelingt der Nachweis jedoch auf Grund der Tatsache, daß bei der Alkalischmelze die Mersolate unangegriffen bleiben. Man setzt die Triglykol-Alkalischmelz- und Kupplungsprobe an, spült die Schmelze mit möglichst wenig Wasser in einen kleinen Scheidetrichter, stellt auf p_H 5 (das Volumen soll nunmehr etwa 10 ml betragen), fügt 5 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung zu und schüttelt 2mal mit je 15 ml Äther kräftig durch. Die zurückbleibende wässerige Schicht wird durch Einstellen in ein siedendes Wasserbad vom Äther befreit, abgekühlt und z. B. mit Solidogen geprüft. Nur bei Anwesenheit von Mersolat entsteht bei tropfenweiser Zugabe des Reagenses ein Niederschlag.

IV.

Nach der Vorprüfung kommen nur die Verbindungen von *5 (Salze von Fettsäurekondensationsprodukten mit Aminoalkylsulfosäuren), 13 (Salze von Kondensationsprodukten von Fettsäureamiden mit Oxyalkylsulfosäuren), 14 (Salze von Kondensationsprodukten aus Eiweißabbauprodukten oder Aminocarbonsäuren und Alkylsulfochloriden), 17 (Salze von sulfierten Kondensationsprodukten aus Fettsäuren und aromatischen o-Diaminen) und 19 (Salze von sulfonierten Alkylolamin-Fettsäurekondensaten)* in Frage.

Allen Verbindungen dieser Gruppe ist gemeinsam, daß sie bei der Verseifbarkeitsprobe entweder in äthylglykolischer oder triglykolischer Lösung positive Reaktion geben. Die Gruppe 5 und die Gruppe 13 unterscheiden sich dadurch, daß die erstere bei der Triglykol-Magnesia-Alkali-Probe erst auf Zusatz von Alkali positiv wird, während sie bei der Gruppe 13 schon mit Magnesia vollständig positiv ausfällt. Die Alkylolaminfett-

[1] und der Schwefelsäureprobe.

säurekondensationsprodukte werden durch die Nitrazol CFK-Probe erkannt und die Produkte der Gruppe 17 durch den positiven Ausfall der Äthylglykol-Alkalischmelz- und Kupplungsprobe sowie der Nitrierprobe. In den ausgeätherten Rückständen der Verseifbarkeitsprobe ist bei der Gruppe 5, 14 und 17 kein SO_4''-Ion, bei der Gruppe 13 und 19 dagegen solches nachweisbar. Die Verbindungen der Gruppe 14 ergeben positive Biuretreaktion, falls es sich um Eiweißabbauprodukte handelt. Damit hat man auch in dieser relativ komplizierten Gruppe verhältnismäßig rasch eine Entscheidungsmöglichkeit welcher Typ vorliegt.

Zusammenfassung.

1. Nach einer systematischen Übersicht über die bis heute bekannt gewordenen Typen von capillaraktiven Textilhilfsmitteln, wird an Stelle der bisher üblichen Einteilung:

Kationcapillaraktiv = Nichtionogen = Anioncapillaraktiv

auf Grund von eigenen Untersuchungsergebnissen die folgende Neueinteilung vorgeschlagen:

I. Kationcapillaraktive Verbindungen.

a) Ternäre und quarternäre Verbindungen (des Sauerstoffs, des Schwefels, des Stickstoffs und des Phosphors).

b) Verbindungen mit meist mehreren dreiwertigen Stickstoffatomen (in Lösung als nicht-quaternäre [Poly]-Ammoniumverbindungen vorliegend).

c) Polyalkylenoxydaddukte (in wässeriger Lösung als kationcapillaraktive Polyoxoniumverbindungen vorliegend)[1].

II. Nichtionogene Verbindungen.

Fettsäure-Alkylolamin- bzw. Polyalkoholkondensate.

III. Anioncapillaraktive Verbindungen.

2. Acht einfache, neu ausgearbeitete Reagensglasproben ergeben ohne weiteres die Zugehörigkeit einer unbekannten Substanz zu einer der neu vorgeschlagenen Klassen bzw. Untergruppen. Auch Gemische aus verschiedenen Klassen werden erkannt.

3. Es wurde weiter eine Anzahl einfacher qualitativer Reaktionen ausgearbeitet, um die verschiedenen Verbindungstypen dieser Klassen zu identifizieren.

4. Für Polyäthylenglykole wurde eine Reihe neuer Nachweisreaktionen ausgearbeitet.

[1] Es sind selbstverständlich auch Kombinationen zwischen Ia, Ib und Ic möglich, z. B. indem Verbindungen nach Ia noch oxäthyliert oder polyimiert oder Verbindungen nach Ib noch quarternär gemacht sind. Vgl. S. 135 u. 136.

5. Die reaktionschemischen Zusammenhänge zwischen den sauren und den basischen Farbstoffen einerseits und den capillaraktiven Substanzen andererseits werden eingehend dargestellt und gezeigt, daß man sich der Farbstoffe bei der Trennung von capillaraktiven Substanzen mit Erfolg bedienen kann.

6. Es wurde der Nachweis erbracht, daß die bisher bekannten und die neu ausgearbeiteten Reaktionen für die Polyglykole und die Polyäthylenoxydaddukte auf deren Übergang in Polyoxoniumverbindungen beruhen, und auf dieser Basis neue Reaktionen und Nachweisreaktionen gefunden und beschrieben.

7. Auch die Cellulosepolymethyläther und die Polyvinylmethyläther bilden solche Polyoxoniumverbindungen und geben daher ebenfalls die Reaktionen der Gruppe Ic, während Polyvinylpyrrolidon (Periston) Polyammoniumverbindungen zu liefern und damit nach Ib zu reagieren vermag.

8. Die neu eingeführte Bezeichnung Oxonierungsgrad gibt an, welcher Prozentsatz der vorhandenen Äthersauerstoffe oxoniert ist.

9. Es konnte gezeigt werden, daß anioncapillaraktive Verbindungen in Gegenwart von Polyäthylenoxydaddukten oder Polyglykolen sich wie kationcapillaraktive Verbindungen verhalten.

10. Eine bisher nicht bekannte, beständige, praktisch Wasser unlösliche Polyäthylenglykol-Kalium-Jod-Verbindung wurde hergestellt, die 72,5% Jod enthält.

11. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, Verseifungen mit direkter Indikation durchzuführen.

Anhang:

Prüfung Nr. 1

Äthylglykol-Alkalischmelz- und Kupplungsprobe.

Die Prüfung dient zum Nachweis von aromatischen Kernen und wurde von uns positiv gefunden bei allen kurz oder lang alkylierten oder aralkylierten Naphthalinsulfosäuren, ebenso bei den entsprechenden Benzolderivaten, den oxäthylierten Alkylphenolen und Alkylnaphtholen, bei kolophoniumhaltigen Produkten und schließlich bei Eulan NKFW. Bei allen anderen Produkten, auch bei Dekol, haben wir negative Reaktion erhalten.

1. Reagenzien:

a) Äthylglykol ($OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$) gereinigt.

Reinigung: Man gibt zu einem Liter der Mittelfraktion eines technischen Äthylglykols, die sich in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler befindet, etwa 10—12 g metallisches Natrium und kocht etwa 3 Std. Dann wird abdestilliert. Man prüft eine kleine Menge des übergehenden Destillats rechtzeitig mit einem kleinen Stückchen metallischem Natrium, ob es farblos bleibt. Tritt noch Braunfärbung ein, so muß vor weiterer Destillation erneut unter Zusatz von metallischem Natrium am Rückflußkühler gekocht werden. Nur ein Äthylglykol, das beim Erhitzen mit festem Ätzkali farblos bleibt, ist brauchbar.

b) Festes Kaliumhydroxyd, am besten in Plätzchenform. (Man stellt fest, wieviel Plätzchen auf 1 g gehen.)
c) Salzsäure 1 : 1.
d) Natronlauge 10%ig.
e) Gesättigte Magnesiumoxydlösung.
f) Festes Magnesiumoxyd.
g) 2%ige filtrierte wässerige Lösung von „Echtrotsalz AL“[1]. (Die Lösung hält sich etwa 1 Std brauchbar.)
h) Diäthyläther.

2. Ausführung der Probe: Man gibt etwa 3 ml der methanolischen Lösung des Methanolextraktes in ein Reagensglas von etwa 35—40 ml Inhalt (etwa 17—18 mm Durchmesser), fügt 4 ml Äthylglykol und soviel Plätzchen Ätzkali zu, wie einem Gramm entsprechen. Nun dampft man durch Kochen über einem Bunsenbrenner vorsichtig das Methanol innerhalb etwa 3—3½ min ab (Kontrolle mit der Uhr). Die entweichenden Methanoldämpfe zündet man an, so daß am oberen Ende des Reagensglases stets eine kleine Flamme des Methanols brennt. Man achtet schon während des Abdampfens des Methanols streng darauf, daß man das Reagensglas nicht in der Flamme, sondern nur über der Flamme erhitzt. Besonders bei der weiteren Schmelze ist darauf zu achten, daß höchstens nur gerade die äußerste Spitze der kleinen Flamme den Boden des Reagensglases berührt, so daß jede Überhitzung des Reagensglasinhaltes über den Siedepunkt des Äthylglykols hinaus mit Sicherheit vermieden wird. Durch das Gelbwerden der Methanolflamme nach etwa 3½ min erkennt man, daß Äthylglykol schon mit abdestilliert. Man reguliert nunmehr die Verkochung so, daß in etwa 1½—2 min ungefähr 3 ml Äthylglykol abdestilliert sind. In dem Reagensglas befinden sich dann noch etwa 1 ml Äthylglykol und 1 g festes Kaliumhydroxyd, die zusammen in erhitztem Zustand ungefähr ein Volumen von 2 ml ausmachen. Man muß sich auf den richtigen Augenblick des Abbruchs der Schmelze etwas einarbeiten. Dampft man das Äthylglykol zu weit ab, so daß die Schmelze, wenn auch nur leicht, gekrakt wird, so geben unter Umständen auch Substanzen positive Reaktion, die keine aromatischen Kerne enthalten. Bricht man aber das Abdestillieren des Äthylglykols zu bald ab, so läuft man andererseits Gefahr, zu wenig Phenole und Naphthole gebildet zu haben. Man weiß aber nach einigen Vorversuchen sehr rasch, wie man die Schmelze einwandfrei durchführt.

Nach Beendigung der Schmelze läßt man das Reagensglas einen Augenblick abkühlen, spritzt mittels der Spritzflasche etwa 5—6 ml Wasser hinein, wobei die Schmelze sich spielend löst und schüttet die Lösung in ein großes Reagensglas von etwa 60—65 ml Inhalt (Durchmesser etwa 22—24 mm). Das Schmelzreagensglas wird noch mit weiteren 4 ml destilliertem Wasser nachgespült und dieses Spülwasser ebenfalls in das weite Reagensglas gegeben. Nun neutralisiert man mit Salzsäure 1 : 1, so daß die Lösung gerade deutlich mineralsauer ist. Man probiert am besten einmal vorher aus, welche Menge Salzsäure 1 : 1 dem einen Gramm KOH entspricht, so daß man von vornherein die entsprechende Menge Salzsäure zugeben kann und dann nur noch die Operationen der Sauerstellung und der späteren Neutralisation tropfenweise vornehmen muß. Einen ziemlich sicheren Hinweis auf die Anwesenheit von aromatischen Kernen erhält man dadurch, daß in diesem Falle die angesäuerte Lösung besonders beim leichten Anwärmen stark nach schwefliger Säure riecht. Man kocht dann die Lösung kurz auf, um die schweflige Säure zu vertreiben und kühlt durch Einstellen in Eiswasser wieder auf Zimmertemperatur ab. Nun fügt man tropfenweise 10%ige Natronlauge zu, bis die Lösung gegen Universal-Indikator-Papier „Merck“ getüpfelt eben einen p_H-Wert von 7—7,5 aufweist. Dann setzt

[1] Naphtolchemie Offenbach.

man 20 ml gesättigtes Magnesiumoxydwasser und etwa 0,3 g festes Magnesiumoxyd zu und schüttelt etwa 1 min gut durch. Fügt man nun zu der Lösung 10 ml Echtrot AL-Salzlösung und schüttelt wiederum 1 min kräftig durch, so entsteht eine sehr starke Azofarbstoffbildung, wenn die Probe aromatische Kerne enthalten hat (+). Die Farbe ist bei Naphthalinderivaten blutrot, bei Benzolderivaten mehr braunrot und bei kolophoniumhaltigen Produkten himbeerrot. Man muß sich diese Farben einmal ansehen und sich ihre ganz charakteristischen Unterschiede einprägen. Im Notfall kann man auch gegen Typs arbeiten. Hat die untersuchte Probe keinen aromatischen Kern enthalten, so tritt keinerlei Farbstoffbildung ein. Eine ganz schwache Gelblichfärbung bedeutet keine positive Reaktion. Der Benzylrest im Zephirol wird durch diese Probe nicht erfaßt.

Sind Verbindungen mit aromatischen Kernen nur in sehr kleiner Menge vorhanden — etwa als zufällige oder absichtliche Beimengung in anderen Verbindungen — so kann es sein, daß man sich vielleicht einmal nicht ganz im klaren ist, ob die Reaktion positiv oder negativ ist. In einem solchen Falle fügt man etwa 20 ml Äther zum Reaktionsgemisch, schüttelt kräftig durch und läßt absitzen. Bleibt der Äther farblos, oder wird er nur ganz schwach gelblich angefärbt, ist die Reaktion negativ, zeigt er aber eine rötliche Färbung, so ist die Reaktion positiv.

Farbbildung, die erst nach längerer Zeit einsetzt, wird nicht mehr gewertet. Man beurteilt spätestens 5 min nach dem Zusatz von Echtrot AL-Salz.

Bei negativem oder schwachem Ausfall der Kupplungsprobe ist es manchmal zweckmäßig, die Prüfung noch einmal durchzuführen, aber eine andere Diazokomponente zu verwenden. Man setzt dann nach Neutralstellung der Schmelzlösung an Stelle von Magnesiumoxyd und Magnesiumoxydwasser 10 ml gesättigte Natriumbicarbonatlösung und 10 ml einer 2%igen filtrierten Lösung von Nitrazol CFK[1] zu. Die Farbstoffbildung wird (eventuell gegen einen Blindversuch) festgestellt.

Prüfung Nr. 2

Alkaliprobe.

Die Probe dient zur Feststellung, ob die zu untersuchende Substanz Alkalisalze enthält. Sie erübrigt sich daher bei stickstoff-freien anioncapillaraktiven Substanzen, da diese bei neutraler Reaktion und guter Wasserlöslichkeit nur als Alkalisalze vorliegen können. Dagegen ist die Probe von Wichtigkeit zur Feststellung, ob neben Ammonium-, Amin- oder Alkylolaminsalzen noch Alkalisalze vorhanden sind.

1. Reagenzien:

a) ein starker, etwa 12 cm langer Platindraht in einem Glasstab eingeschmolzen.
b) Asche -und alkalifreie Rundfilter (Durchmesser 90 mm).
c) Alkoholische Phenolphthaleinlösung.

2. Ausführung der Probe: Man legt das Rundfilter 5mal zusammen und umwickelt es, Spitze nach oben (mit der Breitseite zum freien Ende des Platindrahts), 2- oder 3mal locker mit dem Platindraht. Nun taucht man das Filtrierpapier in die methanolische Lösung der zu untersuchenden Substanz. Ist das Papier vollgesaugt, zündet man es an und läßt es, die Spitze nach unten gehalten, abbrennen, bis vollständige Verkohlung eingetreten ist. Dann wird noch einige Augenblicke in der reduzierenden Flamme eines Bunsenbrenners durchgeglüht. Vorher hat man in ein Reagensglas etwa 5 ml Wasser und 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung gegeben. In diese Lösung wird die noch schwach glühende Aschenrolle, die noch Kohlenstoff enthalten muß, mit Hilfe des entsprechend gebogenen Platindrahts eingeführt und kurz hin und her gedreht. Rotfärbung der Lösung zeigt den Gehalt der Probe an Alkali an.

[1] Naphtolchemie Offenbach.

Prüfung Nr. 3

Ammoniumkobaltrhodanidprobe.

Die Probe ist spezifisch (+) für alle Polykalylenimine, kationcapillaraktive Verbindungen und alle Polyalkylenoxydaddukte, unabhängig vom Oxäthylierungsgrad, der Größe des oxäthylierten Restes und von eventueller Sulfonierung[1].

1. Reagenzien: 17,4 g Ammoniumrhodanid und 2,8 g Kobaltnitrat werden zu 100 ml gelöst.

2. Ausführung der Probe: Man versetzt die wässerige Lösung der zu prüfenden Substanz tropfenweise mit dem Reagens. Die Probe wird als positiv bezeichnet (+), wenn dabei nach dem Durchschütteln eine starke himmelblaue Fällung auftritt.

Prüfung Nr. 4

Ammonmolybdatprobe.

Die Reaktion ergibt positiven Ausfall bei Polyalkyleniminen, Polyalkyleniminaddukten (Ib) und allen ternären bzw. quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen (Ia). Alle übrigen capillaraktiven Stoffe ergeben negative Reaktion[2].

1. Reagenzien: 5%ige wässerige Lösung von Ammoniummolybdat.

2. Ausführung der Probe: Man versetzt einige ml der zu prüfenden wässerigen Lösung tropfenweise unter Umschütteln mit der Reagenslösung. Das Auftreten einer starken weißen Fällung bedeutet positive Reaktion (+).

Prüfung Nr. 5

Ammoniumrhodanidprobe.

Die Probe ist positiv bei allen ternären und quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen und Polyalkyleniminaddukten. Alle anderen capillaraktiven Stoffe ergeben negative Reaktion.

1. Reagenzien: 5%ige wässerige Lösung von Ammoniumrhodanid.

2. Ausführung der Probe: Man versetzt einige ml der zu prüfenden wässerigen Lösung tropfenweise unter Umschütteln mit der Reagenslösung. Das Auftreten einer starken weißen Fällung bedeutet positive Reaktion (+).

Prüfung Nr. 6

Anionprobe.

Die Probe ist spezifisch für alle ternären und quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen. Alle anderen capillaraktiven Stoffe ergeben negative Reaktion[3].

1. Reagenzien: 1%ige, klar filtrierte wässerige Lösung von anioncapillaraktiven Stoffen, z. B. von Nekal BX, Mersolat usw.

2. Ausführung der Probe: Die wässerige Lösung der zu prüfenden Substanz wird tropfenweise unter Umschütteln mit der Reagenslösung versetzt. Entsteht dabei ein dichter, weißer Niederschlag, so gilt die Reaktion als positiv (+).

---

[1] Polyalkyleniminaddukte bzw. Polyalkyleniminderivate geben ebenfalls positive Reaktion, also alle kationcapillaraktiven Stoffe Ia—c.

[2] Polyglykole und Polyalkylenoxydaddukte (Ic) geben positive Reaktion nur z. B. in Gegenwart von Salzsäure und Bariumchlorid und gegebenenfalls, z. B. bei sulfonierten Produkten nach dem Erwärmen.

[3] Auch Polyalkyleniminaddukte geben positive Reaktion.

Man beobachtet vielfach bei der Ausführung dieser Prüfung, daß sich die an der Einfallstelle bildende Ausscheidung zunächst wieder löst. Man gibt dann weiter Reagens zu, bis der Niederschlag bestehen bleibt, wobei man allerdings beachten muß, daß die Fällung vielfach im Überschuß des Reagenses löslich ist.

An Stelle der oben genannten Reagenzien können natürlich auch die auf Seite 114 u. 116 genannten Reagenzien verwendet werden, die jedoch in manchen Fällen auch auf Polyalkylenoxyd- oder Polyalkyleniminaddukte ansprechen. Man muß also darauf achten, spezifische Reagenzien zu verwenden oder sicher sein, daß keine oxäthylierten Produkte vorhanden sind. Vergleiche im übrigen die Ausführungen bei der Kationprobe.

Anmerkung: Wenn die Untersuchungsprobe aus einer Anion-Kation-Substanz besteht, die aber durch die Zufügung einer größeren Menge anionaktiver Substanz löslich gemacht wurde, so ergeben die obigen Reagenzien negative Reaktion (—), obwohl kationcapillaraktive Verbindungen vorhanden sind. Diese lassen sich dann aber mit anderen Prüfungen auf kationcapillaraktive Substanzen (Ia) trotz des Überschusses der lösenden Anion-Verbindung nachweisen. Vgl. Tabelle S. 114—116.

Prüfung Nr. 7a

Bromprobe 1.

Die Prüfung ist spezifisch für Polyalkylenimine, Polyalkyleniminaddukte und ternäre und quarternäre kationcapillaraktive Verbindungen, auch wenn sie oxäthyliert sind (+). Polyalkylenoxydaddukte und Polyglykole, auch mit höherem Molekulargewicht geben negative Reaktion (—).

1. Reagenzien: In der Kälte mit Brom gesättigtes destilliertes Wasser (in dunkler Flasche aufzubewahren!).

2. Ausführung der Probe: Etwa 2 ml der wäßrigen Lösung der zu prüfenden Substanz werden mit der Reagenslösung versetzt. Die Reaktion ist positiv, wenn sich dabei, manchmal erst nach dem Umschütteln und nach einigen Minuten, eine starke gelbliche Fällung ergibt (+). Meist sind dazu 5—10 ml Reagens, manchmal auch noch mehr erforderlich. Bei negativem Ausfall (—) ist es empfehlenswert die Probe noch einmal unter Verwendung von 1 ml Prüflösung zu wiederholen.

Prüfung Nr. 7b

Bromprobe 2.

Die Reaktion ist positiv bei Polyglykolen vom Mol 282 ab, Polyäthyleniminen, Polyalkyleniminaddukten, ternären und quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen (auch oxäthyliert) und Polyalkylenoxydaddukten, unabhängig vom Oxäthylierungsgrad, der Größe des oxäthylierten Restes und von eventueller Sulfonierung (Ia—c).

1. Reagenzien:

a) Etwa 0,1 n Bromlösung mit einem Gehalt von etwa 8 g Brom und 120 g Kaliumbromid im Liter.

b) Ein Gemisch gleicher Teile Salzsäure 1 : 4 und 10%iger Bariumchloridlösung.

c) 75 Teile Reagens a) werden mit 25 Teilen Reagens b) gemischt.

2. Ausführung der Probe: Etwa 2 ml der wässerigen Lösung der zu prüfenden Substanz werden langsam mit der Reagenslösung c) versetzt. Bei positivem Ausfall (+) entsteht eine dicke, gelbliche Ausscheidung. Bei negativer Reaktion (—) führt auch ein größerer Überschuß des Reagenses nicht zu positivem Ausfall.

Anmerkungen:

1. Soweit anioncapillaraktive Stoffe, wie z. B. Seifen durch Säuren zerlegt werden, geben sie mit sauren Reagenzien natürlich positive Reaktion.

2. Vor Ausführung der Probe muß man sich daher überzeugen, ob die zu untersuchende Lösung etwa schon mit dem Reagens b) allein einen Niederschlag ergibt. Ist dies der Fall, sorgt man für einen Überschuß des Reagenses, filtriert und prüft im Filtrat weiter mit Reagens c.

Prüfung Nr. 8a

Erwärmungsprobe 1.

Die Prüfung ist bei positivem Ausfall spezifisch für unsulfonierte Polyalkylenoxydaddukte bis zu etwa 10 Äthersauerstoffatomen im Molekül[1].

1. Reagenzien: keine.

2. Ausführung der Probe: Einige ml der wässerigen Lösung der Substanz werden in einem Reagensglas von etwa 30—35 ml Inhalt (Durchmesser etwa 12—13 mm) über kleiner Flamme langsam erwärmt. Die Reaktion ist positiv (+), wenn man folgende Erscheinungen beobachtet: Vom erwärmten Boden des Reagensglases her trübt sich die Lösung, bis sie beim Sieden völlig trüb wird. Kühlt man sie ab, kehrt die ursprüngliche Klarheit wieder. Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Eventuell nicht erwärmte Probe daneben ansetzen!

Der positive Ausfall der Reaktion (+) bedeutet die Anwesenheit von nichtsulfonierten Äthylenoxydanlagerungsprodukten mit max. etwa 10 Äthylenoxydmolekülen. Die auftretende Trübung ist desto stärker, je länger oder im Molekül größer der oxäthylierte Rest ist. Bei sehr langen und sehr großen oxäthylierten Resten kann die Reaktion auch noch positiv werden, wenn etwas mehr als 10 Äthylenoxydmoleküle angelagert sind, während sie bei kurzen und kleinen oxäthylierten Resten auch schon bei niedrigerer Oxäthylierung ausbleiben kann. Sie bleibt aus, wenn die Oxäthylierungsprodukte sulfoniert oder ternär bezw. quarternär-kationca pillaraktiv sind. Nicht oxäthylierte Produkte geben diese Reaktion nicht.[1]

Prüfung Nr. 8b

Erwärmungsprobe 2.

Die Prüfung ist bei positivem Ausfall spezifisch für alle Polyalkylenoxyd- und Polyalkyleniminaddukte, unabhängig vom Oxäthylierungs- bzw. Polyimierungsgrad und der Länge des oxäthylierten bzw. polyimierten Restes, soweit sie nicht sulfoniert sind. Am Zentralatom oxäthylierte kationaktive Verbindungen (Ia) geben negative Reaktion.

1. Reagenzien: 10%ige wäßrige Lösungen von Salzen z. B. Bariumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumjodid, Calciumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Calciumacetat usw.

2. Ausführung der Probe: Einige ml der wäßrigen Lösung des Methanolextraktes werden mit etwa ein Drittel bis ein Halb ihres Volumens mit einer der Salzlösungen versetzt. Bleiben sie dabei bei Zimmertemperatur klar, so wird das Reaktionsgemisch wie bei Erwärmungsprobe 1 behandelt und beurteilt. Entsteht nach Zugabe der Salzlösung ein Niederschlag, so kann dies von der Anwesenheit kation(Ia)- bzw. anioncapillaraktiver Verbindungen herrühren. Man hat dann zwei Möglichkeiten zum weiteren Vorgehen:

a) Man versetzt so lange mit der Salzlösung, als noch eine Zunahme der Fällung festzustellen bzw. bis ein Überschuß des Reagenses vorhanden ist, filtriert und prüft das klare Filtrat nach Erwärmungsprobe 1.

b) Man wählt eine andere Salzlösung als Reagens, die in der Kälte keinen Niederschlag ergibt und verfährt weiter nach Erwärmungsprobe 1.

---

[1] Auch Polyalkyleniminaddukte geben meist positive Reaktion.

Prüfung Nr. 9

Flüchtige organische Säure-Probe.

1. Reagenzien:

a) Konz. Phosphorsäure,
b) Blaues Lackmuspapier.
c) Fein gekörntes Silber.

2. Ausführung der Probe: Man versetzt etwa 3 ml der wäßrigen Lösung der zu prüfenden Substanz mit 1 ml konz. Phosphorsäure, etwas Silber und erhitzt zum Sieden. Wenn ein angefeuchteter Streifen blauen Lackmuspapiers gerötet wird, gilt die Probe als positiv (+).

Oft kann man dann durch den Geruch die Säure erkennen.

Prüfung Nr. 10

Fluorol 5G-Probe.

Die Probe dient zur raschen Orientierung, ob bei einer sauren Verkochung mit Schwefelsäure 1 : 3 Fettsäuren oder Fettalkohole abgespalten oder ob nur die entsprechenden Säuren der anioncapillaraktiven Substanzen in Freiheit gesetzt worden sind.

1. Reagenzien:

a) Schwefelsäure 1 : 3,
b) Fluorol 5G-Pulver[1].

2. Ausführung der Probe: Man verkocht etwa 3 ml der wäßrigen Lösung mit demselben Volumen Schwefelsäure 1 : 3 einige Minuten. Bei Alkoholsulfonaten, sulfonierten Türkischrotölen und Fettsäureäthylenoxydaddukten ist dabei praktisch nach etwa 3 min jede Schaumbildung verschwunden. Schäumt die Lösung dennoch, so sind neben diesen Verbindungen noch andere nicht zerlegbare capillaraktive Substanzen vorhanden.

Nun gibt man in die Lösung einige Milligramme Fluorol 5G-Pulver, kocht kurz auf, kühlt ab und betrachtet unter der Ultra-Analysenlampe. Sind Fettsäuren oder Fettalkohole abgespalten worden, dann lösen diese das Fluorol 5G auf und die ganze Lösung fluoresziert hellgelbgrün. Im anderen Falle sieht man nur einzelne Punkte von Fluorol 5G gelbgrün fluoreszieren, weil keine Lösung erfolgt ist. Auch diese Reaktion muß man praktisch erproben. Sie leistet dann aber gute Dienste.

Prüfung Nr. 11a

Heteropolysäureprobe 1.

Die Probe gibt positive Reaktion (+) bei den Polyalkyleniminen, bei den Polyalkyleniminaddukten und den kationcapillaraktiven (Ja) Verbindungen, auch wenn sie oxäthyliert sind. Die übrigen capillaraktiven Stoffe ergeben negative Reaktion (—).

1. Reagenzien: 5%ige wäßrige Lösung von Kieselwolframsäure, Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure, mit Natronlauge gegen Universalindikatorpapier Merck auf p_H 4—5 gestellt[2]. (Wenn nötig filtriert.)

2. Ausführung der Probe: Einige ml der zu prüfenden Substanz werden tropfenweise mit einem der Reagenzien versetzt. Das Auftreten einer dicken, weißen Fällung bedeutet positive Reaktion (+).

[1] BASF, Ludwigshafen a. Rh.

[2] Es ist wichtig, reine Reagenzien pro analysi zu verwenden, die vor allen Dingen salzfrei sein müssen.

Prüfung Nr. 11b

Heteropolysäureprobe 2.

Die Probe ist positiv von Polyglykol Mol 194 (Tetraäthylenglykol) an, bei den Polyalkyleniminen[1], beim Diäthylenglykolmonobutyläther, bei allen kationcapillaraktiven (Ia) Verbindungen und bei allen Polyalkylenoxydaddukten (Ic). In Verbindung mit der Heteropolysäureprobe 1 ist sie daher differentialdiagnostisch zu verwerten.

1. Reagenzien:

a) 5%ige wäßrige Lösung von Kieselwolframsäure, Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure.

b) Eine Mischung von gleichen Volumenteilen Salzsäure 1 : 4 und Bariumchlorid 10%ig.

2. Ausführung der Probe: Falls die Heteropolysäureprobe 1 negativ ausfällt, setzt man tropfenweise Reagens b) zu. Bleibt die Reaktion negativ, so sind die oben genannten capillaraktiven Verbindungen sicher nicht vorhanden. Entsteht jedoch eine dicke, weiße Fällung, so kann die Reaktion noch nicht positiv auf die Anwesenheit dieser Verbindungen gewertet werden, weil es sich vielleicht nur um anionaktive Verbindungen handelt, die durch das Reagens b) gefällt werden. In diesem Falle muß man die Prüfung noch einmal neu ansetzen. Man versetzt einige ml der zu prüfenden Lösung mit ebensoviel ml Reagens b). Entsteht dabei keine Fällung, fügt man Reagens a) zu. Entsteht jetzt eine starke weiße Fällung, ist die Heteropolysäureprobe 2 positiv (+). Entsteht dagegen mit Reagens b) allein schon eine Fällung, gibt man solange Reagens zu, als noch eine weitere Fällung zu bemerken ist, so daß man am Ende einen Überschuß von Reagens b) im Reaktionsgemisch hat. Nun wird filtriert (vorheriges Erwärmen und Abkühlen ist manchmal zweckmäßig) und das klare Filtrat mit Reagens a) geprüft. Eine starke weiße Fällung bedeutet nunmehr positiven Ausfall (+) der Heteropolysäureprobe 2.

Prüfung Nr. 12a

Jodprobe 1.

Die Reaktion ist positiv (+) vom Polyäthylenglykol Mol 194 ab, bei Polyäthyleniminen, beim Diäthylenglykolmonobutyläther, den kationcapillaraktiven Verbindungen (auch oxäthyliert) (Ia) und allen Polyalkylenoxydaddukten (Ic)[1].

1. Reagenzien: Etwa 0,1 n Jodlösung mit ungefähr 12,7 g Jod und 25 g Jodkalium im Liter.

2. Ausführung der Probe: Ungefähr 2 ml der wäßrigen Lösung der zu prüfenden Substanz werden allmählich mit der Reagenslösung versetzt. Meist sind etwa 5—15 ml erforderlich. Die Reaktion ist positiv (+), wenn ein oranger, brauner, sepiafarbiger oder schwärzlicher, dicker Niederschlag entsteht, dessen Ausbildung manchmal einige Minuten Zeit erfordert und durch Schütteln begünstigt wird.

Anmerkung 1: Man kann diese Probe auch ausgezeichnet verwenden zur Unterscheidung von Polyalkylenoxydaddukten vom Oxäthylierungsgrad bis zu etwa 10 und solchen über 10. Einige ml der wäßrigen Lösung der ersteren ergeben nämlich auf Zusatz schon eines einzigen Tropfens obigen Reagenses eine gelblichweiße Fällung, während die letzteren etwa 5—7 Tropfen Reagens verbrauchen, bis eine bräunliche Trübung und Ausscheidung zu erkennen ist. Man sieht bei ihnen, wie sich der anfänglich entstehende Niederschlag immer wieder beim Umschütteln löst. Sind nun beide Verbindungsklassen nebeneinander vorhanden, so bewirken schon

[1] Polyalkyleniminaddukte bzw. Polyalkyleniminderivate (Ib) geben ebenfalls positive Reaktion.

relativ kleine Mengen von höher als 10 oxäthylierten Produkten die eben beschriebene Erscheinung. Hat man also nach dem Schema S. 139 das Reaktionsbild (6) oder (6+7) erhalten, so kann man auf diese Weise ohne Weiteres feststellen, ob nur (6) allein oder auch Verbindungen nach (7) vorhanden sind.

Anmerkung 2: Bei Polyalkyleniminaddukten liegen die Verhältnisse ähnlich. Nur entsteht hier nicht eine gelblichweiße sondern eine braunrote Fällung.

Prüfung Nr. 12b

Jodprobe 2.

Über ihren Ausfall gilt das bei Jodprobe 1 Gesagte. Darüber hinaus ist die Jodprobe 2 auch schon eben positiv beim Polyäthylenglykol Mol 150 (Triäthylenglykol)[1] und beim Äthylenglykolmonobutyläther[2].

1. Reagenzien:

a) Etwa 0,1 n Jodlösung mit ungefähr 12,7 g Jod und 25 g Jodkalium im Liter.

b) Ein Gemisch gleicher Teile von Salzsäure 1 : 4 und 10%iger Bariumchloridlösung.

c) 75 Teile Reagenslösung a) werden mit 25 Teilen Reagenslösung b) gemischt.

2. Ausführung der Probe: Etwa 2 ml der wäßrigen Lösung der zu prüfenden Substanz werden allmählich mit der Reagenslösung c) versetzt. Meist sind etwa 5 bis 15 ml erforderlich. Die Reaktion ist positiv (+), wenn ein oranger, brauner, sepiafarbiger oder schwärzlicher, dicker Niederschlag entsteht.

Anmerkung 1: Soweit anioncapillaraktive Stoffe, wie z. B. Seifen durch Säuren zerlegt werden, geben sie mit sauren Reagenzien natürlich positive Reaktion.

Anmerkung 2: Vor Ausführung der Probe muß man sich überzeugen, ob die zu untersuchende Lösung etwa schon mit dem Reagens b) allein einen Niederschlag ergibt. Ist dies der Fall, sorgt man für einen Überschuß des Reagenses, filtriert und prüft im Filtrat weiter.

Prüfung Nr. 12c

Jodprobe 3.

Die Probe ist positiv nur bei ternären und quarternären kationcapillaraktiven Stoffen.

1. Reagenzien: Eine bei Zimmertemperatur durch maschinelles Schütteln hergestellte wäßrige gesättigte Lösung von Jod in destilliertem Wasser[3]. (In brauner Flasche aufzubewahren!)

2. Ausführung der Probe: Man versetzt etwa 1 ml der wäßrigen Lösung der zu prüfenden Substanz mit der Reagenslösung. Die Reaktion ist positiv (+), wenn die Lösung dabei trüb wird und sich allmählich innerhalb einiger Minuten eine starke gelbliche kolloidale Ausscheidung oder ein Niederschlag bildet. Wegen der geringen Konzentration des Reagenses sind manchmal bis zu 20 ml und etwas Zuwarten erforderlich.

---

[1] Möglicherweise rührt diese Reaktion von einem geringen Gehalt des von uns untersuchten Triäthylenglykols an Tetraäthylenglykol her.

[2] Polyalkyleniminaddukte bzw. Polyalkyleniminderivate geben ebenfalls positive Reaktion.

[3] An Stelle von Jodwasser oder zusätzlich kann man auch einige Körnchen festes Jod verwenden.

Prüfung Nr. 12d

Jodprobe 4.

Die Jodprobe 4 benutzt dasselbe Reagens wie die Jodprobe 3, aber in ganz anderer Anwendungsweise. Sie dient dazu, die Länge der Kohlenwasserstoffreste festzustellen.

1. Reagenzien:

a) Eine bei Zimmertemperatur durch maschinelles Schütteln hergestellte wäßrige gesättigte Lösung von Jod in destilliertem Wasser. (In brauner Flasche aufzubewahren.)

b) Eine 1%ige wäßrige Lösung von löslicher Stärke pro analysi. (Die Lösung ist, gut verschlossen etwa 10 Tage haltbar.)

2. Ausführung der Probe: Man versetzt 1—2 ml der wäßrigen Lösung des Methanolextraktes der zu prüfenden Substanz mit derselben Menge Stärkelösung und schüttelt gut durch. Nunmehr versetzt man tropfenweise mit dem Jodreagens, bis eine eben deutlich sichtbare Jod-Stärke-Färbung auftritt. Ungesättigte, phenolische und naphtholische Kohlenwasserstoffreste verbrauchen oft Jod, was man daran sieht, daß die an der Einfallstelle des Reagenses sich bildende Färbung beim Schütteln wieder verschwindet. Man vermerkt diesen Jodverbrauch als Untersuchungsbefund und fügt so lange Jodreagens zu, bis die Farbe wenigstens 1 min bestehen bleibt.

Nekale, Majamine, Leonile, Alkylphenol- und Alkylnaphtholäthylenoxydderivate, Sulfodicarbonsäureester, also alle Verbindungen mit relativ kurzem Kohlenwasserstoffrest ergeben bei dieser Prüfung eine rein blaue Farbe.

Phenylmepasinsulfonate und ähnlich gebaute aliphatisch-aromatische Verbindungen werden violett. Verbindungen mit langen Fettsäure- und langen Fettalkoholresten ergeben eine weinrote Farbe. Mersolate, die vorwiegend Monosulfosäure enthalten, sind weinrot bis schwach violett. Enthalten sie viel Disulfosäuren, geht die Farbe mehr nach violettblau, bei Di- bzw. Trisulfosäuren in blau über.

Prüfung Nr. 13a

Kaliumpermanganatprobe 1.

Die Probe dient zum Nachweis ternärer und quarternärer kationcapillaraktiver Verbindungen.

1. Reagenzien: 0,05 n Kaliumpermanganatlösung.

2. Ausführung der Probe: Man versetzt etwa 20 ml der wäßrigen Lösung tropfenweise mit dem Reagens, bis sich die ausfallende violette, weinrote oder braunrote Fällung nicht mehr verstärkt. Läßt man durch das Reaktionsgemisch nunmehr etwa 5—10 ml Chloroform durchfallen oder schüttelt man mit diesem kurz durch, so färbt sich die Chloroformschicht rot bis rotviolett. Die Reaktion ist positiv (+) bei den oben genannten Verbindungen.

Prüfung Nr. 13b

Kaliumpermanganatprobe 2.

Die Probe gibt Aufschluß über die Anwesenheit von ungesättigten Fettalkoholen und Fettsäuren, Alkylolaminderivaten und leicht oxydierbaren Verbindungen.

1. Reagenzien: Man mischt 25 ml gesättigte Kaliumpermanganatlösung mit 200 ml destilliertem Wasser und fügt 25 ml 40%ige Natronlauge zu.

2. Ausführung der Probe: 0,5 ml der wäßrigen Lösung werden mit 5 ml des Reagenses versetzt und geschüttelt. Bei Mersolaten, bei Fettalkoholsulfonaten mit gesättigten Fettalkoholen, bei Seifen mit gesättigten Fettsäuren, bei Igepon A- und Igepon T-ähnlichen Verbindungen mit gesättigten Fettsäuren und bei Kondensationsprodukten von gesättigten Fettaminen mit Oxymethansulfosäuren, bleibt die

Farbe des Reagenses sehr lange (mehrere Stunden) praktisch unverändert. Alkylolaminderivate schlagen fast momentan nach grün um. Nekale und Phenylmepasinsulfonate gehen in kurzer Zeit über blau, blau- grün nach grün. Dasselbe gilt von Produkten mit ungesättigten Fettsäuren.

Es ist unbedingt nötig, die Methanolextrakte sehr gut zu trocknen, um alle Lösungsmittel, die sonst die Reaktion fälschen könnten, zu entfernen.

Prüfung Nr. 14

Kationprobe.

Die Probe ist spezifisch für anioncapillaraktive Verbindungen und für sulfonierte Polyalkylenoxyd- und Polyalkyleniminaddukte, die durch die Sulfonierung zu anioncapillaraktiven Stoffen geworden sind. Alle anderen capillaraktiven Stoffe geben die Reaktion nicht.

1. Reagenzien:

a) *organische:* 1%ige wäßrige, klar filtrierte Lösungen von „Solidogen BSE“[1], „Levogen WW“, „Eulan NKFW“, „Zephirol“, „Luresin“ usw.

b) *anorganische:*

1. Je 12 g „Blancorol B“, „Tonalon G“ oder „Curtaform“ in 200 g Wasser, klar filtriert.

2. 25 ml Liquor Aluminii acetici DAB VI (Essigsaure Tonerde) mit dest. Wasser zu 250 ml verdünnt.

2. Ausführung der Probe: Einige ml der wäßrigen 1%igen Lösung des Methanolextraktes werden tropfenweise mit einem der oben angegebenen Reagenzien versetzt. Bei Anwesenheit von anioncapillaraktiven Salzen entsteht meist an der Einfallstelle der Tropfen sofort eine weiße bis gelblichweiße Fällung, die sich bei weiterer Zugabe des Reagenses verstärkt. Oft löst sich die anfangs entstandene Fällung sofort wieder auf und bleibt erst bestehen, wenn eine gewisse Menge Reagens zugegeben ist. Die Menge der Ausscheidung durchläuft ein Maximum, d. h. wenn dieses überschritten ist, wirkt weitere Reagenszugabe wieder lösend auf den entstandenen Niederschlag ein[2]. Die Reaktion wird als positiv (+) bezeichnet, wenn überhaupt eine starke Trübung oder Fällung eintritt und als negativ (—), wenn die Lösung klar bleibt. Bei trüben Untersuchungslösungen setzt man einen Blindversuch daneben an, indem man dieselbe Menge der Untersuchungslösung mit genau so viel Wasser verdünnt, als man Reagenslösung zugesetzt hat. In vielen Fällen gelingt es auch, die Untersuchungslösung durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Sieden als klare Lösung zu bekommen. Man kühlt dann rasch, ohne zu schütteln, ab und führt anschließend sofort die Reaktion aus. Auch eine Verdünnung mit demselben Volumen Wasser führt manchmal zum Ziel.

Anmerkung: Wenn die Untersuchungsprobe aus einer Anion-Kation-Substanz besteht, die aber durch die Zufügung einer größeren Menge kationaktiver Substanz löslich gemacht wurde, so ergeben die oben genannten organischen Reagenzien negative Reaktion. Hier gelingt es dann oft mit einem der anorganischen Reagenzien, vorzugsweise Blancorol B oder einer der im Text genannten anderen Proben doch noch positive Reaktion und damit den Nachweis der anioncapillaraktiven Substanz neben dem vorhandenen Überschuß an kationcapillaraktiver Substanz zu erhalten.

---

[1] Bezüglich der Verwendung von Solidogen BSE siehe J. A. van der Hoeve: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **67**, 649 (1948).

[2] Bei den organischen Reagenzien in viel stärkerem Maße, als bei den anorganischen Fällungmitteln.

Prüfung Nr. 15

Mayers-Reagens-Probe.

Die Probe zeigt positiven Ausfall bei Polyalkylenoxyden vom Mol 810 ab, bei Polyalkyleniminen, Polyalkyleniminaddukten, allen ternären und quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen und allen Polyalkylenoxydaddukten, sofern sie nicht sulfoniert sind (Ia—c).

1. Reagenzien: 1,355 g Quecksilber-II-chlorid und 5 g Jodkalium werden in etwa 30 ml Wasser gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

2. Ausführung der Probe: Man versetzt einige ml der zu prüfenden Lösung tropfenweise unter Umschütteln mit der Reagenslösung. Das Auftreten einer starken weißen Fällung bedeutet positive Reaktion (+).

Prüfung Nr. 16

Nitrazol CFK- und Echtrot AL-Probe.

1. Reagenzien:

a) 2%ige wäßrige, filtrierte Lösung von Nitrazol CFK.

b) 2%ige wäßrige, filtrierte Lösung von Echtrot AL. (Die Lösungen sollen im allgemeinen nicht älter als 1 Std verwendet werden.)

2. Ausführung der Probe:

a) *Mit Nitrazol CFK:* Nitrazol CFK gibt in Gegenwart von genügend Natriumbicarbonat mit den meisten anioncapillaraktiven Verbindungen weiße bis schwach gelbliche Niederschläge. Enthält die untersuchte Probe aber Ammonsalze, so entsteht eine intensiv rotorange Färbung. Monoäthanolamin gibt eine intensiv gelbe, Diäthanolamin eine fahlgelbe und Triäthanolamin keine Färbung bzw. Fällung.

b) *Mit Echtrot AL:* Echtrot AL gibt in Gegenwart von genügend Magnesiumoxyd mit den meisten anioncapillaraktiven Verbindungen weiße bis schwach gelbliche Niederschläge. Enthält die untersuchte Probe aber Ammonsalze, so entsteht eine intensiv rote Färbung. Monoäthanolamin gibt eine rotbraune, Diäthanolamin eine stark gelbe und Triäthanolamin eine gelbbraune Färbung bzw. Fällung.

Kresolhaltige Waschmittel ergeben mit beiden Reagenzien stark rotgefärbte Niederschläge. Ebenso erkennt man die Anwesenheit von Nekalen, Phenylmepasinsulfonaten, oxäthylierten Alkylphenolen und Alkylnaphtholen an dem Auftreten von gelben bis rotorangen bis roten Färbungen bzw. Niederschlägen. Die Phenylmepasinsulfonate unterscheiden sich dabei deutlich von den Nekalen[1]. Es ist nötig, sich auf diese Unterschiede an Hand von Typmustern etwas einzuarbeiten.

Prüfung Nr. 17

Nitrierprobe.

Die Probe dient zum Nachweis aromatischer Kerne.

1. Reagenzien:

a) Konz. Salpetersäure.
b) Konz. Schwefelsäure.
c) 10%ige Natronlauge.
d) Aceton rein.

2. Ausführung der Probe: Man übergießt in einem Reagensglas von etwa 20 ml Inhalt etwa 0,1—0,2 g Substanz mit 2 ml konz. Salpetersäure und 2 ml konz. Schwefelsäure (nicht umgekehrt) und erhitzt über freier Flamme (Abzug) etwa 5 min zum gelinden Sieden, wobei man bei zu kräftiger Reaktion vorübergehend aus

[1] J. A. VAN DER HOEVE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **67**, 649 (1948) benutzt Echtrot AL in seinem „Diazotest" zum Nachweis von Naphthalinkernen in Textilhilfsmitteln.

der Flamme geht. Dann kühlt man das Reaktionsgemisch unter der Wasserleitung ab. Aromatische Kerne, wie Benzol-, Naphthalin-, Phenol- und Naphtholverbindungen geben sich meist schon dadurch zu erkennen, daß das Reaktionsgemisch eine intensiv gelborange oder rote Lösung annimmt und sich meist gleichartig gefärbte Öle abscheiden, während rein aliphatische Verbindungen höchstens eine ganz schwache Gelbfärbung ergeben. In ein Reagensglas von etwa 65 –70 ml Inhalt gibt man 20 ml einer Mischung von Aceton und Wasser 1 : 1, schüttelt das Reagensglas mit dem Nitriergemisch kräftig durch und gibt einige Tropfen des Nitriergemisches zu der Acetonlösung, die sich bei Gegenwart von Aromaten dabei schwach gelb färbt. Nun gibt man aus einem Tropffläschchen tropfenweise 10%ige Natronlauge unter gutem Schütteln zu, bis das Reaktionsgemisch sich färbt. Ein zu großer Überschuß an Natronlauge ist zu vermeiden. Meist sieht man an der Einfallstelle des Tropfens schon die beginnende Färbung, die aber beim Schütteln zunächst wieder verschwindet. Man gibt so lange Natronlauge zu, bis die Färbung bestehen bleibt. Naphthole geben die dunkelste: fast violette Färbung; dann folgen die Naphthalinkerne und Phenole. Benzolkerne geben meist nur eine, aber deutlich wahrnehmbare Orangefärbung. Die Färbungen sind nicht allzulange beständig, sondern schlagen allmählich nach gelb oder braun um.

Prüfung Nr. 18

Nitroprussidprobe.

Die Probe ist spezifisch (+) für ternäre und quarternäre kationcapillaraktive Verbindungen und für Polyalkyleniminaddukte. Alle anderen capillaraktiven Stoffe ergeben negativen Ausfall (—).

1. Reagenzien: 5%ige wäßrige Lösung von Nitroprussidnatrium $[Fe(CN)_5NO]Na_2+2H_2O$, jeweils frisch bereitet.

2. Ausführung der Probe: Die wäßrige Lösung der zu prüfenden Substanz wird tropfenweise mit der Reagenslösung versetzt. Das Auftreten eines starken orangefarbigen Niederschlags bedeutet positive Reaktion (+).

Prüfung Nr. 19

Prüfung auf Fettsäuren und Fettalkohole.

Die Probe dient dazu, nach saurer oder alkalischer Verkochung festzustellen, ob dabei Fettalkohole oder Fettsäuren oder beide nebeneinander abgespalten wurden.

1. Reagenzien:

a) 0,1%ige ätherische Lösung von Schwarzbase BB[1].

b) Äther, säurefrei, über Ätzkali destilliert und über Ätzkali aufbewahrt. Auch zur Herstellung des Reagenses a) ist solcher Äther zu verwenden.

c) Methanol gegen Methylorange genau neutral gestellt.

d) 0,05 n Natronlauge.

2. Ausführung der Probe:

a) *Bei saurer Verkochung:* Die abgekühlte saure Verkochung wird im kleinen Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem *guten* Absitzenlassen gießt man den Äther von oben in ein Reagensglas ab. Nun setzt man 2 Tropfen Methylorangelösung zu, die zu Boden fallen und sich in den meisten Fällen durch Spuren mitgerissener Schwefelsäure rot färben. Unter kräftigem Umschütteln neutralisiert man tropfenweise mit 0,05 n Natronlauge. Man schüttet den Äther von der wäßrigen Phase in ein zweites Reagensglas ab und gibt einige Tropfen der Schwarzbase BB-Lösung und etwa dieselbe Menge Methanol zu. Bei Anwesenheit von Fettsäuren ist

[1] BASF, Ludwigshafen a. Rh.

die Lösung blau gefärbt[1]. Fettalkohole ergeben eine rote Färbung. Erhält man also eine rote Färbung, dann weiß man, daß keine Fettsäure abgespalten worden ist. Die Rotfärbung würde jedoch auch bei Abwesenheit von Fettalkoholen entstehen. Man muß die Fettalkohole also noch nach der Fluorol 5G-Probe nachweisen. Man kann auch so verfahren, daß man die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchschüttelt und den Äther abtrennt. Zeigt der Äther dann unter der Ultra-Analysenlampe eine starke Fluorescenz, so kann man mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Fettalkoholen schließen.

b) *Bei alkalischer Verkochung:* Bei alkalischer Verkochung äthert man zunächst alkalisch aus. Der Äther würde die abgespaltenen Fettalkohole enthalten, deren Nachweis wie oben beschrieben, erfolgen kann. Dann säuert man an und äthert erneut aus, um die eventuell abgespaltenen Fettsäuren in den Äther zu bekommen, die man dann genau wie oben beschrieben nachweisen kann.

Prüfung Nr. 20

Salicylaldehydprobe.

Die Reaktion dient zum Nachweis verschiedener Verbindungstypen.

1. Reagenzien:

a) 10%ige Lösung von Salicylaldehyd in Methanol.
b) konz. Schwefelsäure.
c) Methanol-Wasser-Mischung (90 Vol. Teile Methanol, 10 Vol. Teile dest. Wasser).

2. Ausführung der Probe: Man gibt in ein weites Reagensglas von etwa 65 bis 70 ml Inhalt (Durchmesser etwa 24 mm) 2 ml der methanolischen Lösung, 10 ml 90%iges Methanol und 1 ml Salicylaldehydlösung. Während das Reagensglas ruhig steht, gibt man mittels einer Pipette 9 ml konz. Schwefelsäure in dem Tempo zu, daß das Methanol zum Sieden kommt, aber nicht überkocht. Nunmehr wird das Reaktionsgemisch einen Augenblick kurz durchgeschüttelt. Man beurteilt die auftretende Färbung sofort und nach etwa einer Stunde. Je nach der Natur der capillaraktiven Substanz entstehen ganz charakteristische Färbungen. Mit oxäthylierten, auch sulfonierten Alkyl*phenolen* entsteht sofort eine violette Lösung, die nach einer Stunde stark violett geworden ist. Die Lösung bleibt völlig klar, während bei Alkyl*naphtholen* sepiaartige Färbung auftritt, die nach einer Stunde wie stark grünfluorescierendes Schmieröl aussieht. Fettalkoholsulfonate und Fettalkoholäthylenoxydprodukte geben, wenn sie gesättigt sind, nur klare, strohgelbe, später blaßgrüne Färbungen. Fettsäurehaltige Produkte, wie Seifen, Igepon A- und Igepon T-ähnliche Körper, Fettsäureäthylenoxydaddukte usw. verhalten sich wie die Fettalkohole, sind aber trüb.

Türkischrotöle verhalten sich wie ungesättigte Fettalkohol-Fettsäure-Produkte, Prästabitöl ist nach einer Stunde rein grau.

Kolophoniumseife ergibt ein kräftiges Rot, Naphthenseife nur ein schwaches Hellblaurotgrau. Bei den Igeponen sind die Lösungen klar.

Mersolate sind erst hellrosa, dann klar hellsepia. Nekalähnliche Körper sind anfangs hellgelbgrün, später hellgrün.

Über das Verhalten der Sulfobernstein- und Sulfophthalsäureester siehe im Textteil S. 161.

Alkylarylsulfonate mit langem Alkyl sind bei Aryl-Naphthyl gelbgrün, später trüb hellgrün, bei Aryl-Phenyl sepia, später sepia mit grünlicher Aufsicht. Phenol- oder Kresol-haltige Produkte ergeben rosa bis violettrosa Färbungen.

[1] Vermutet man die gleichzeitige Anwesenheit von Fettsäuren und Fettalkoholen, dann macht man zweckmäßig nach der sauren Verkochung alkalisch und verfährt nach b.

Man kann an Stelle des Salicylaldehyds auch Formaldehyd oder Furfurol verwenden, wobei sich naturgemäß etwas andere Farben ergeben, die aber ebenfalls für die einzelnen Verbindungsklassen charakteristisch sind. Es ist zweckmäßig, sich das Ergebnis dieser Reaktion an Hand von genau bekannten Substanzen einzuprägen. Sie gibt dann sehr gute Aufschlüsse bei der Analyse unbekannter Substanzen.

Prüfung Nr. 21

Salpetersäureprobe.

Diese Probe läßt rasch oxäthylierte Alkylnaphtholderivate sowie Nekale und Phenylmepasinsulfonate erkennen.

1. Reagenzien: Salpetersäure 1 : 1.

2. Ausführung der Probe: Man versetzt 0,5 ml der methanolischen Lösung mit 3 ml Reagens und schüttelt bei Zimmertemperatur gut durch. Sind oxäthylierte Alkylnaphthole vorhanden, färbt sich die Lösung stark gelb. Tritt nur eine Spur gelblicher Färbung auf, dann deutet dies auf die Anwensenheit von Phenylmepasinsulfonat. Unter der Ultra-Analysenlampe fluorescieren die oxäthylierten Alkylnaphthole nicht, „Nekal BX" und Phenylmepasinsulfonat dagegen leuchtend gelbgrün. Manchmal ist es zweckmäßig, die Lösung eben zum Sieden zu erhitzen, abzukühlen und noch einmal unter der Ultra-Analysenlampe zu betrachten. Mersolate neben Nekalen oder Phenylmepasinsulfonaten werden bei dieser Prüfung dadurch erkannt, daß sich am Rande der gelbgrün leuchtend fluorescierenden Flüssigkeit ein blau fluorescierender Rand ausbildet. Man kann dies sehr gut beobachten, wenn man nicht in einem Reagensglas, sondern in einem Porzellantiegel arbeitet.

Prüfung Nr. 22

Schwefel-, Phosphor-, Chlor-Probe.

Die Probe dient zum Nachweis von organisch gebundenem Schwefel, Phosphor und nichtionogenem und organisch gebundenem Chlor.

A. Aufschluß (Soda-Salpeterschmelze).

1. Reagenzien: Fein pulverisiertes Gemisch von 1 Gewichtsteil Soda und 3 Gewichtsteilen Natriumnitrat. Das Gemisch darf in salzsaurer wäßriger Lösung mit Bariumchlorid keinen Niederschlag von Bariumsulfat geben und kein Chlorid enthalten.

2. Ausführung des Aufschlusses: In einen Porzellantiegel von etwa 20 ml Inhalt gibt man eine etwa 3 mm dicke Schicht des Reagenses. Auf diese tropft man etwa 5 ml der methanolischen Lösung und überschichtet mit einer etwa 3 mm dicken Reagensschicht. Man stellt den Tiegel in ein Tiegeldreieck und zündet mit Hilfe eines mit Methanol getränkten Fidibusses die entweichenden Methanoldämpfe an. Ist alles Methanol abgebrannt, erhitzt man langsam mit einer Flamme so, daß das Gemisch schmilzt. Die Flamme des Gasbrenners soll nicht über den Rand des Tiegels schlagen, weil deren Abgase meist schweflige Säure enthalten. Nach einigen Minuten hat man eine völlig klare Schmelze. Man läßt erkalten, gibt dest. Wasser bis zur Hälfte des Tiegels zu, erwärmt auf kleiner Flamme zum Kochen, bis alles gelöst ist und filtriert (nur wenn nötig). Das erhaltene Filtrat teilt man in 3 Teile, die man einzeln folgenden Prüfungen unterwirft:

B. Prüfung auf Schwefel:

1. Reagenzien:

a) verdünnte Salzsäure 1 : 4.
b) Perhydrol 30%ig.
c) Bariumchloridlösung 10%ig.

2. Ausführung der Probe: Man säuert mit Salzsäure schwach an, kocht nach Zugabe von einigen Tropfen Perhydrol kurz auf und versetzt mit Bariumchloridlösung. Ein Niederschlag von Bariumsulfat bedeutet positiven Ausfall der Reaktion (+), d. h. die geprüfte Substanz enthält organisch gebundenen Schwefel. Andernfalls wird negative Reaktion (—) vermerkt.

C. Prüfung auf Phosphor:

1. Reagenzien:

a) Ammoniumnitrat fest.

b) Ammoniummolybdatlösung nach WOY: 7 g Ammoniummolybdat werden mit 50 ml dest. Wasser gelöst, 12 ml Salpetersäure (D 1,4) und 7 g Ammoniumnitrat zugesetzt und das Ganze mit dest. Wasser zu 100 ml aufgefüllt.

2. Ausführung der Probe: Man setzt zu der Lösung etwas Ammoniumnitrat, erwärmt auf 60—70° C und prüft mit Ammoniummolybdatlösung nach WOY. Ein gelber Niederschlag zeigt positive Reaktion (+) auf Phosphor an.

D. Prüfung auf Chlor:

1. Reagenzien:

a) Salpetersäure 1 : 4.

b) Silbernitratlösung 10%ig.

2. Ausführung der Probe: Man säuert die Lösung schwach mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine Fällung bzw. eine sehr starke Opalescenz bedeutet positive Reaktion (+). Eine ganz schwache Opalescenz kann von Spuren Kochsalz herrühren, die aus der Originalsubstanz bei der Extraktion mit Methanol in dieses gelangt sind.

Anmerkung: Will man ganz sicher entscheiden, ob eine bei dieser Probe positiv (+) erhaltene Chlorprobe wirklich von der organischen Substanz herrührt, so fällt man kationcapillaraktive Substanzen quantitativ mit einem chlorion- und chlorfreien, sauren Farbstoff aus und prüft im Filtrat auf Chlor-Ion. Den ausgewaschenen Rückstand kann man trocknen und nochmals nach der obigen Aufschlußmethode prüfen. Bei positivem Ausfall liegt organisch gebundenes Chlor vor.

Bei anioncapillaraktiven Substanzen verfährt man entsprechend mit basischen Farbstoffen. Dasselbe gilt sinngemäß für die Prüfung auf SO_4-Ion und organisch gebundenen Schwefel.

Bei nichtionogenen capillaraktiven Stoffen und bei Polyalkylenoxydaddukten kann man direkt in der wäßrigen Lösung auf Chlor-Ion und SO_4-Ion prüfen.

Prüfung Nr. 23

Schwefelsäureprobe.

Diese Probe läßt oxäthylierte Alkylnaphthole und oxäthylierte Alkylphenole sehr schön erkennen.

1. Reagenzien: Konz. Schwefelsäure.

2. Ausführung der Probe: 0,5 ml methanolische Substanzlösung werden in Eiswasser gekühlt und mit 5 ml eisgekühlter Schwefelsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Man beobachtet dann unter der Ultra-Analysenlampe. Nach einigen Minuten zeigen oxäthylierte Alkylnaphthole eine prachtvolle leuchtend grüngelbe Fluorescenz, während die oxäthylierten Alkylphenole eine moosgrüne Fluorescenz zeigen. Nunmehr stellt man ein Thermometer in das Reagensglas und erhitzt verhältnismäßig rasch bis auf 145° C. Dann geht man sofort aus der Flamme und läßt erkalten. Oxäthylierte Alkylnaphthole werden dabei undurchsichtig grün wie

Schmieröl, während oxäthylierte Alkylphenole dunkelrotbraun werden und schwachen Dichroismus zeigen. Auch jetzt noch sind die Fluorescenzfarben stark verschieden: Grellgelbgrün bis grellblaugrün einerseits und grüngraustichig andererseits.

Prüfung Nr. 24a

Tanninprobe 1.

Die Prüfung fällt positiv aus bei Polyglykolen etwa vom Mol 998 ab, bei den ternären und quarternären kationcapillaraktiven Verbindungen, auch wenn sie oxäthyliert sind, bei allen nicht sulfonierten Polyäthylenoxydaddukten, Polyäthyleniminen und Polyalkyleniminaddukten (Ia—c).

1. Reagenzien: 5%ige wäßrigé Lösung von Tannin (Acidum tannicum — Gerbsäure DAB VI) mit n/1 Natronlauge gegen Universalindikatorpapier Merck auf den p_H Wert 7—7,5 gestellt und wenn nötig filtriert.

2. Ausführung der Probe: Einige ml der wäßrigen Lösung der Substanz werden tropfenweise mit der Tanninlösung versetzt. Der Ausfall der Probe wird als positiv (—) angesehen, wenn dabei eine starke — meist milchige — Ausscheidung erfolgt. Manchmal beobachtet man, daß sich die bei den ersten Tropfen an der Einfallstelle bildende Ausscheidung wieder auflöst. Man gibt dann solange Reagens zu, bis sie bestehen bleibt. Hat man etwa dieselbe Menge Reagens wie das Volumen der zu prüfenden Lösung beträgt, zugegeben, ohne daß eine bleibende Ausscheidung erfolgt, so wird die Reaktion als negativ (—) bewertet.

Prüfung Nr. 24b

Tanninprobe 2.

Die Prüfung fällt positiv aus bei Polyglykolen schon vom Mol 392 ab, bei den nicht sulfonierten Polyäthylenoxydaddukten (Ic), Polyäthyleniminen und Polyalkyleniminaddukten (Ib). Sie ist im Gegensatz zu der Ausführungsform 1 negativ bei den ternären und quarternären kationcapillaraktiven Substanzen (Ia)[1].

1. Reagenzien: 5%ige wäßrige Lösung von Tannin (Acidum tannicum — Gerbsäure DAB VI) vom p_H-Wert etwa 2,5, wenn nötig filtriert.

2. Ausführung der Probe: Einige ml der wäßrigen Lösung der Substanz werden tropfenweise mit der Tanninlösung versetzt. Der Ausfall der Probe wird als positiv (+) angesehen, wenn dabei eine starke — meist milchige — Ausscheidung erfolgt. Manchmal beobachtet man, daß sich die bei den ersten Tropfen an der Einfallstelle bildende Ausscheidung wieder auflöst. Man gibt dann solange Reagens zu, bis sie bestehen bleibt. Hat man etwa dieselbe Menge Reagens wie das Volumen der zu prüfenden Lösung beträgt, zugegeben, ohne daß eine bleibende Ausscheidung erfolgt, so wird die Reaktion als negativ (—) bewertet.

Anmerkung: Soweit anioncapillaraktive Stoffe, wie z. B. Seifen durch Säuren zerlegt werden, geben sie mit sauren Reagenzien natürlich positive Reaktion.

Prüfung Nr. 24c

Tanninprobe 3.

Die Prüfung fällt positiv aus bei Polyglykolen vom Mol 392 ab, bei Polyäthyleniminen, Polyalkyleniminaddukten, ternären und quarternären kationcapillaraktiven Stoffen, auch wenn sie oxäthyliert sind und allen Äthylenoxydaddukten, unabhängig vom Oxäthylierungsgrad und der Größe des oxäthylierten Restes und von eventueller Sulfonierung (Ia—c).

[1] Eulan NKFW gibt positive Reaktion.

1. Reagenzien: 5%ige wäßrige Lösung von Tannin (Acidum tannicum — Gerbsäure DAB VI), der gleichzeitig auch 5% Natriumacetat zugemischt sind, vom p_H-Wert etwa 4,5, wenn erforderlich filtriert.

2. Ausführung der Probe: Einige ml der wäßrigen Lösung der Substanz werden tropfenweise mit der Tanninlösung versetzt. Der Ausfall der Probe wird als positiv (+) angesehen, wenn dabei eine starke — meist milchige — Ausscheidung erfolgt. Manchmal beobachtet man, daß sich die bei den ersten Tropfen an der Einfallstelle bildende Ausscheidung wieder auflöst. Man gibt dann solange Reagens zu, bis sie bestehen bleibt. Hat man etwa dieselbe Menge Reagens wie das Volumen der zu prüfenden Lösung beträgt, zugegeben, ohne daß eine bleibende Ausscheidung erfolgt, so wird die Reaktion als negativ (—) bewertet.

Die Kombination der Prüfungen nach 1—3 gestattet eine Differentialdiagnose.

Anmerkung: Soweit anioncapillaraktive Stoffe, wie z. B. Seifen durch Säuren zerlegt werden, geben sie mit sauren Reagenzien natürlich positive Reaktion.

Prüfung Nr. 25

Triglykol-Magnesia-Alkali-Probe.

Diese Probe dient zur Feststellung des Stickstoffgehaltes capillaraktiver Substanzen und gestattet außerdem noch eine Aussage darüber, ob der Stickstoff leicht oder fest gebunden vorliegt[1].

1. Reagenzien:

a) Triaethylenglykol ($OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$).

b) Magnesiumoxyd fest.

c) Festes Kaliumhydroxyd in Plätzchenform.

2. Ausführung der Probe: 3 ml der methanolischen Lösung werden in einem Reagensglas von etwa 35—40 ml Inhalt (innerer Durchmesser etwa 18 mm) mit 2—3 ml Triglykol versetzt und unter kräftigem Schütteln langsam zum Sieden erhitzt. Die entweichenden Methanoldämpfe zündet man an und läßt sie ruhig abbrennen. (Reinigung des Triglykols siehe Prüfung Nr. 1 u. 26.

a) *Prüfung auf leicht gebundenen Stickstoff, z. B. Ammon- und Aminsalze.*

Wenn das Methanol abdestilliert ist, was man einerseits am Volumen des Reagensglasinhaltes und andererseits daran erkennt, daß die Methanolflamme sehr klein wird bzw. erlischt, gibt man etwa 0,3 g festes Magnesiumoxyd zu (am besten aus einem Röhrchen, damit man die oberen Teile des Reagensglases nicht mit Magnesiumoxyd verunreinigt). Nun prüft man sofort mit einem angefeuchteten roten Lackmuspapier (auch das Universal-Indikatorpapier „Merck" ist sehr gut geeignet) auf das Entweichen von Ammoniak oder leicht flüchtigen Aminen. Sollten diese noch nicht entweichen, so bringt man die Reaktionsflüssigkeit zum Sieden und prüft nochmals. Manchmal ist es nötig einige Minuten zu kochen. Negative Reaktion wird mit —, positive mit + bewertet.

b) *Prüfung auf festgebundenen Stickstoff.*

War die Reaktion mit Magnesiumoxyd positiv, dann kocht man solange, bis die Reaktion negativ ist, was meist nach einigen Minuten der Fall ist. Bei sehr viel leicht gebundenem Stickstoff kann es erforderlich werden, noch einmal 2—3 ml Triglykol- und gegebenenfalls auch etwas Magnesiumoxyd — nachzugeben. Ist die Reaktion mit Magnesiumoxyd absolut negativ geworden, so gibt man zu der siedendheißen

[1] Wir erhielten nach dieser Vorschrift bei allen über 200 untersuchten capillaraktiven Verbindungen immer positive Reaktion, wenn sie N enthielten. Selbst m-nitrobenzolsulfosaures Natrium wird hier noch einwandfrei als N-haltig erkannt.

Lösung etwa 1 g festes KOH (= 7—8 Plätzchen) zu, (vorher hat man sich ein angefeuchtetes Reagenspapier vorbereitet) schüttelt das Reaktionsgemisch, wobei es sehr stark ins Sieden kommt und prüft. Manchmal ergibt sich hierbei schon sofort erneut positive Reaktion, in anderen Fällen muß man noch einige Minuten zum Sieden erhitzen. Man vermerkt wiederum positive (+) und negative (—) Reaktion.

Prüfung Nr. 26

Verseifbarkeitsprobe.

Die Probe dient zum direkten Nachweis der alkalischen Verseifbarkeit und fällt positiv aus bei allen Verbindungen, die Fettsäuren in Esterbindung enthalten. Auch manche amidartige Verbindungen werden gespalten, wobei sich wertvolle Unterschiede dadurch ergeben, ob dies schon in Äthylglykol (S. P. 134° C) oder erst in Glykol (S.P. 197° C), Diglykol (S.P. 245° C) oder Triglykol (S.P. 276° C) als Lösungsmittel erfolgt.

1. Reagenzien:

a) Etwa 0,02 n KOH-Lösung in Äthylglykol ($OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$) gereinigt.
b) Phenolphthaleinlösung (1%ig in Methanol).
c) Wäßrige 1%ige Methylorangelösung.
d) Etwa 0,05 n Palmitinsäurelösung in Äther.
e) Äthylglykol (Siedepunkt 134° C) gereinigt.
f) Äthylenglykol gereinigt (S.P. 197° C).
g) Diäthylenglykol gereinigt (S.P. 245° C).
h) Triäthylenglykol gereinigt (S.P. 276° C).
i) 0,02 n methanolische KOH-Lösung.

Über die Reinigung des Äthylglykols siehe Prüfung Nr. 1 (Äthylglykol-Alkalischmelz- und Kupplungsprobe). Auch die anderen Lösungsmittel sind in derselben Weise zu reinigen. Beim Diäthylenglykol und Triäthylenglykol destilliert man am besten im Vakuum und geht bei der Reaktion mit metallischem Natrium nicht über 100° C. Sowohl zur Herstellung der äthylglykolischen KOH-Lösung als auch bei der Verwendung als Lösungsmittel dürfen nur Produkte verwendet werden, die im Blindwert mit höchstens 2—3 Tropfen äthylglykolischer Alkalilauge dauernd positive Reaktion geben.

2. Ausführung der Probe: Man gibt in ein Reagensglas von etwa 18 mm oberem Durchmesser 3 Glasperlen als Siedeerleichterer und hierauf 3 ml der methanolischen Lösung des Methanolextraktes der zu prüfenden Substanz. Nunmehr fügt man einen Tropfen Methylorangelösung zu. Die Lösung muß gelb bleiben. Würde sie rot, die Lösung also sauer sein, so müßte man mit einer etwa 0,02 n methanolischen KOH-Lösung auf gelb stellen. Nunmehr wird ½ ml der methanolischen Phenolphthaleinlösung zugesetzt. Hierbei darf sich die Lösung nicht röten. Tut sie dies, wird die Rötung eben mit der Palmitinsäurelösung weggenommen. Nach Zusatz von 3 ml Äthylglykol wird der Destillieraufsatz (siehe Zeichnung) aufgesetzt und bei a zugekorkt. Man destilliert aus der meist etwas schäumenden Lösung (Schaum nie höher als bis zur Hälfte des Reagensglases (Marke anbringen) steigen lassen) das Methanol ab. Wenn praktisch alles Methanol abdestilliert und nur noch Äthylglykol vorhanden ist, was man am ganzen Siedeverlauf ohne weiteres bemerkt, entfernt man den Korken bei a und titriert aus einer 10 ml-Bürette mit der etwa 0,02 n äthylglykolischen Kalilauge 4-tropfenweise in die Lösung, die man durch einen klein gestellten Brenner am Sieden hält. Man beobachtet, ob nach den ersten 3—4 Tropfen eine Rotfärbung erfolgt oder ob die äthylglykolische Kalilauge laufend verbraucht wird. Man muß dabei etwas die Zeit in Rechnung setzen, die die Kalilauge zum

Hinunterfließen braucht. Sobald die siedende Lösung eine schwache Rotfärbung angenommen hat, setzt man den Stopfen bei a wieder auf und erhitzt nun nach der Stoppuhr 3 min lang. Bleibt die Rotfärbung bestehen, so liest man den Verbrauch an Kalilauge ab. Verschwindet sie, titriert man nach. Nach jedem Nachtitrieren wartet man noch einmal 2 min. Nach jedem Versuch werden das Reagensglas und die Glasperlen mit Wasser und Methanol gereinigt, das Kondensat wird aus dem Destillieraufsatz abgelassen.

Hat man ein negatives Resultat der Verseifbarkeitsprobe erhalten, so wiederholt man den Versuch am besten gleich mit Triäthylenglykol (Siedepunkt 276° C) als Lösungsmittel. Wird auch hier keine Verseifbarkeit festgestellt, so enthält die

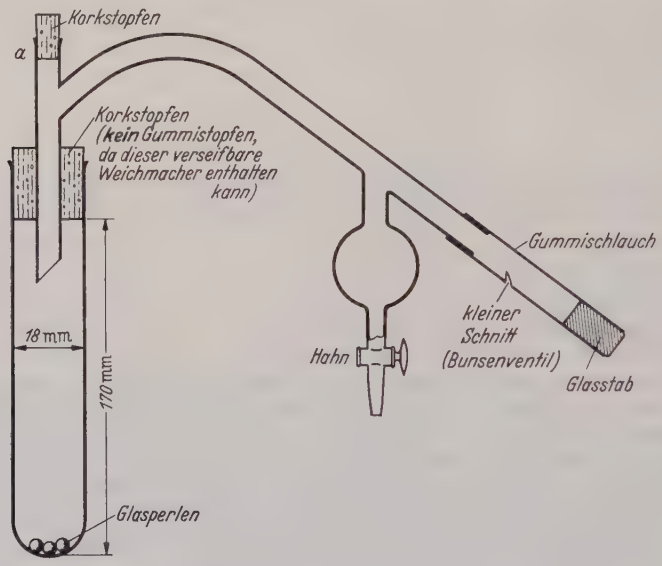


Abb. 1.

Probe sicher keinen abspaltbaren Säurerest. Bei gelegentlich notwendigen feineren Unterscheidungen kann man auch noch Diäthylenglykol (Siedepunkt 245° C) und Äthylenglykol (Siedepunkt 197° C) heranziehen.

Ammonium- und Aminsalze können bei dieser Prüfung eine positive Verseifungszahl vortäuschen. Man muß in diesen Fällen sich dann, wie im Textteil beschrieben, die Alkalisalze für die Prüfung herstellen.

Die Seifen zeigen nach dieser Probe negative Reaktion, mit Ausnahme der Gallenseife.

Dagegen haben alle von uns untersuchten sulfonierten Öle positive Reaktion ergeben, ebenso die Igepon A-ähnlichen Verbindungen. Mersolate, sulfierte Mineralöle, Nekale, Phenylmepasinsulfonate, Mayamin, Ludigol, die Äthylenoxydaddukte und die Fettalkoholsulfonate, soweit sie nicht als Ammonium- oder Aminsalze vorliegen, ergeben negative Reaktion. Interessant ist, daß, wie schon im Textteil erwähnt, und in der Ursache klargelegt, auch Fettsäureäthylenoxydaddukte negativ reagieren. Positiv dagegen reagieren die Sulfodicarbonsäureester, Dekol, Eiweißkondensationsprodukte, Igepon T und die Kondensationsprodukte

von Fettsäureamiden mit Oxyalkylsulfosäuren. Bei den Igepon-T-ähnlichen Produkten ist gewöhnlich eine Zunahme der Verseifbarkeit beim Übergang von Äthylglykol zu Triäthylenglykol als Lösungsmittel zu verzeichnen. Ebenso werden die Fettalkoholsulfonate, die mit Äthylglykol als Lösungsmittel negativ reagieren, mit Triäthylenglykol als Lösungsmittel verseift.

Prüfung Nr. 27

Verschiedene Reagenzien und Reaktionen.

1. Nesslers *Reagens-Probe:* Die übliche Probe mit Nesslers Reagens ist nicht nur auf Ammonium- und Aminsalze spezifisch, sondern man kann sie sehr gut dazu benutzen, sich rasch über die Anwesenheit ungesättigter oder sonstiger reduzierender Substanzen, wie z. B. von Alkylolaminen, zu orientieren. Kocht man die mit Nesslers Reagens versetzte Probelösung, so erhält man nämlich in diesen Fällen eine schwarzgraue bis schwarze Fällung, je nach dem Grade der Ungesättigtheit oder der reduzierenden Wirkung. Besonders gut geht die Reaktion, wenn man außer Nesslers Reagens (etwa gleiche Volumenteile zu untersuchende Probe und Reagens) noch etwa 5—6 Plätzchen festes Kaliumhydroxyd vor dem Kochen zugibt.

2. Essigsäureprobe: Das Reagens für diese Probe ist 5%ige Essigsäure.

3. Gelatine-Kochsalz-Probe: Das Reagens wird wie folgt hergestellt: Man läßt 5 g reine Blattgelatine in 250 ml Wasser quellen und löst dann durch Erwärmen völlig auf. Nach Zusatz von 50 g Kochsalz wird zu 500 ml aufgefüllt.

4. Wagenaarsche *Prüfung:* Polyglykole mit mindestens 2 Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoff-Atomen geben folgende Reaktion: Versetzt man ihre wäßrige Lösung mit etwas Kupfersulfat und dann tropfenweise mit überschüssiger Natron- oder Kalilauge, schüttelt gut durch und filtriert, so entsteht ein blaugefärbtes Filtrat.

5. Probe zum Nachweis von Mono-, Di- und Triäthanolaminsalzen capillaraktiver Substanzen: Etwa 10 ml der wäßrigen Lösung der Substanz werden mit einem kationaktiven Farbstoff, z. B. Rhodulinorange NO gefällt, bis beim Tüpfeln auf saugfähiges Filtrierpapier eben eine Spur Farbstoff im Auslauf zu erkennen ist. Nun setzt man tropfenweise Substanzlösung zu, bis dieser farbige Auslauf gerade wieder verschwunden ist. Man filtriert nun. Das klare Filtrat versetzt man mit etwa ½ g feuchtem, gut ausgewaschenem Silberoxyd, schüttelt einige Minuten kräftig durch und filtriert. Es muß auf jeden Fall ein kräftiger Überschuß von Silberoxyd auf dem Filter vorhanden sein. Das Reagensglas mit der klaren Lösung wird nun in ein Becherglas mit Wasser gestellt, das langsam erhitzt wird. Das Auftreten eines kräftigen, schönen Silberspiegels bei etwa 70° C zeigt die Anwesenheit von Alkylolaminen an.

Dipl.-Chem. Dr. Bernhard Wurzschmitt,
BASF-Untersuchungslaboratorium, Ludwigshafen a. Rhein.

Über die Ermittlung der Dichte wäßriger Salzlösungen.

Von

Bodo Klarmann.

(Eingegangen am 7. Juli 1949.)

Es ist bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt[1], daß die Dichte einer wäßrigen Salzlösung im allgemeinen nicht proportional der Konzentration des gelösten Stoffes ansteigt. Im Jahre 1933 gelang es W. C. Root[2], von den Anschauungen der Debye-Hückelschen Elektrolyt theorie ausgehend, die Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration durch folgende Formel auszudrücken:

$$s - s_0 = k_1 c + k_2 c^{3/2}$$

Es ist: s die Dichte der Lösung, s_0 die Dichte des Wassers, c = g Salz im Milliliter; k_1 und k_2 sind Konstanten.

Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde von Gibson[3] an NaCl, Na_2SO_4, KCl und KJ nachgewiesen und von späteren Autoren auch für andere Salze bestätigt. Nach Gibson ist z. B. bei 25°

$$\text{für Natriumchlorid: } s - s_0 = 0{,}72122\, c - 0{,}15345\, c^{3/2}$$

$$\text{für Kaliumchlorid: } s - s_0 = 0{,}64611\, c - 0{,}1159\, c^{3/2}$$

Schreibt man die Gleichung für Natriumchlorid in der Form:

$$s - s_0 = 1{,}116\ (0{,}64611\, c - 0{,}1375\, c^{3/2})$$

nnd setzt die Ausdrücke $0{,}1159\ c^{3/2}$ und $0{,}1375\ c^{3/2}$ einander gleich, dann ergibt sich bei Division beider Gleichungen durcheinander die einfache Beziehung:

$$\frac{s_{NaCl} - s_0}{s_{KCl} - s_0} = 1.116.$$

Der Fehler, den man mit der Gleichsetzung der Ausdrücke $0{,}1159\ c^{3/2}$ und $0{,}1375\ c^{3/2}$ begeht, wirkt sich für den Wert von $s - s_0$ erst in der 4. bzw. 3. Stelle nach dem Komma aus, wie Tab. 1 zeigt. Sie enthält einige von Gibson für Kaliumchlorid angegebenen Werte, berechnet nach der Rootschen Formel. Darunter stehen die etwas erniedrigten Werte, die man erhält, wenn man den Faktor 0,1375 an Stelle des Faktors 0,1159 verwendet:

Tabelle 1.

c	0,02023	0,04988	0,12447	0,24964
$s-s_0$ (nach Gibson)	0,01274	0,03094	0,07533	0,14684
$s-s_0$ (vgl. oben)	0,01267	0,03070	0,07438	0,14415

[1] Vgl. Sauter, F.: Z. physik. Chem. Abt. A, **188**, 229 (1941).

[2] J. Amer. Chem. Soc. **55**, 850 (1933); Landolt-Boernstein: Physik.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., III. Erg.-Bd., 1. Teil, S. 364.

[3] J. physic. Chem. **38**, 319 (1934); vgl. Chem. Zbl. **105**, II, 1743 (1934).

Setzt man $s_0 = 0{,}9982$ (Dichte des Wassers bei 20°) und rundet den Quotienten $1{,}116 = K$ auf 1,12 ab, so ergibt sich die Richtigkeit der Gleichung

$$\frac{s_{NaCl} - 0{,}9982}{s_{KCl} - 0{,}9982} = 1.12 = K$$

aus der Gegenüberstellung der bekannten Dichtewerte[1] für Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei 20°:

Tabelle 2.

%	NaCl	KCl	K
2	1,0125	1,0110	1,12
4	1,0268	1,0239	1,11
6	1,0413	1,0369	1,11
8	1,0559	1,0500	1,11
10	1,0707	1,0633	1,11
12	1,0857	1,0768	1,11
14	1,1009	1,0905	1,11
16	1,1162	1,1043	1,11
18	1,1319	1,1185	1,11
20	1,1478	1,1328	1,11
22	1,1640	1,1474	1,11
24	1,1804	1,1623	1,11

Da in NaCl und KCl ein Salzpaar mit gleichem Anion vorliegt, war zu prüfen, ob auch andere Halogenide mit übereinstimmendem Anion Konstanz für den Quotienten $\frac{s_A - s_0}{s_B - s_0}$ aufweisen. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Tab. 3 (Calciumjodid/Natriumjodid) zeigt, in der die Konstante K über ein breites Konzentrationsbereich von 2—40% nahezu unverändert bleibt.

Tabelle 3.

%	CaJ_2	NaJ	K
2	1,0150	1,0138	1,08
6	1,0500	1,0463	1,08
10	1,0873	1,0808	1,08
20	1,1928	1,1769	1,09
35	1,3928	1,3556	1,1
40	1,4734	1,4271	1,1

In Tab. 4 (Halogenide) sind noch andere Salzpaare mit ihrem Konzentrationsbereich und ihren Konstanten zusammengestellt. Besonders bemerkenswert ist, daß auch HJ und HBr mit den zugehörigen Natriumsalzen in konstantem Verhältnis stehen.

[1] Benutzt wurden Landolt-Boernstein (siehe oben); International Critical Tables (1. Aufl.); D'Ans-Lax: Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Berlin (1943).

Tabelle 4 *(Halogenide)*.

Salzpaar	Temp. °C	Konzentrations-Bereich bis	K
NaCl/LiCl	20; 18	26%	1,26
$ZnCl_2$/NaCl	20	20%	1,27
$MgBr_2$/NaBr	20	40%	1,08
$FeCl_3$/NaCl	20	20%	1,2
$AlCl_3$/NaCl	18; 20	16%	1,27
$SnCl_4$/NaCl	18; 20	22%	1,13
$CuCl_2$/NaCl	20	26%	1,35
NaBr/HBr	20	40%	1,1
NaJ/HJ	20	40%	1,07
CdJ_2/NaJ	20	40%	1,09

Ganz analoge Verhältnisse liegen auf dem Gebiet der *Sulfate* vor, wie aus Tab. 5 ersichtlich ist (Magnesiumsulfat/Natriumsulfat):

Tabelle 5.

Temp. 20°

%	$MgSO_4$	Na_2SO_4	K
2	1,0186	1,0164	1,12
4	1,0392	1,0348	1,12
6	1,0602	1,0535	1,12
8	1,0816	1,0724	1,12
10	1,1034	1,0915	1,12
12	1,1256	1,1109	1,12
14	1,1484	1,1306	1,13
16	1,1717	1,1506	1,14

Tab. 6 (Sulfate) enthält eine größere Gruppe von Sulfaten, unter denen das Paar Na_2SO_4/H_2SO_4 besondere Beachtung verdient:

Tabelle 6 *(Sulfate)*.

Salzpaar	Temp. °C	Konzentrations-Bereich bis	K
$Al_2(SO_4)_3/Na_2SO_4$	19; 20	16%	1,14
$CdSO_4/FeSO_4$	18	20%	1,02
$Na_2SO_4/NaHSO_4$	20	16%	1,17
Na_2SO_4/H_2SO_4	20	16%	1,32
$K_2SO_4/KHSO_4$	20; 18	10%	1,13
$MnSO_4$/Ferroammonsulfat	15; 16,5	20%	1,23
$MnSO_4/CrK(SO_4)_2$, grün	15	30%	1,14
$CuSO_4/Na_2SO_4$	20	16%	1,16

Die *Nitrate* nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als man nur dann eine Konstanz von K beobachtet, wenn bei dem Vergleich der

Salze die Einteilung Leichtmetall zu Leichtmetall, Schwermetall zu Schwermetall berücksichtigt wird. Einzelbeispiel Bleinitrat/Cadmiumnitrat in Tab. 7, allgemeine Zusammenstellung in Tab. 8.

Tabelle 7.

Temp. 18°

%	$Pb(NO_3)_2$	$Cd(NO_3)_2$	K
4	1,0344	1,0326	1,05
10	1,0918	1,0869	1,05
16	1,1557	1,1468	1,06
20	1,2030	1,1904	1,06
30	1,3289	1,3124	1,05

Tabelle 8 *(Nitrate).*

Salzpaar	Temp. °C	Konzentrations-Bereich bis	K
$NaNO_3/HNO_3$	20°	30%	1,23
$RbNO_3/NaNO_3$	20	20%	1,08
$Ca(NO_3)_2/NaNO_3$	18; 20	40%	1,14
$Sr(NO_3)_2/Ca(NO_3)_2$	20; 18	40%	1,08
$Cu(NO_3)_2/Fe(NO_3)_2$	20; 18	25%	1,08
$Ni(NO_3)_2/Fe(NO_3)_2$	18	25%	1,1
$Pb(NO_3)_2/Ni(NO_3)_2$	18	30%	1,05
$Pb(NO_3)_2/AgNO_3$	18	30%	1,05
$AgNO_3/CdNO_3$	18	40%	1,02

Tabelle 9 *(andere Salze).*

Salzpaar	Temp. °C	Konzentrations-Bereich bis	K
KH_2PO_4/H_3PO_4	20	14%	1,28
Na_2CrO_4/K_2CrO_4	18	24%	1,1
$K_2CO_3/KHCO_3$	15	10%	1,37
$Na_2CO_3/NaHCO_3$	20	8%	1,4
K_2S/KHS	18	24%	1,41
Na_2S/K_2S	18	18%	1,38
Na_2HAsO_4/H_3AsO_4	14; 15	16%	1,43
Ca-Acetat/K-Acetat	18	20%	1,13
Malons. Li/saures malons. Lithium	20	40%	1,2
K-Tartrat/Weinsäure	20	40%	1,5

Die bisherigen Übersichten über Halogenide, Sulfate und Nitrate zeigten ausführlich die hinreichende Konstanz des Quotienten $\frac{s_A - s_0}{s_B - s_0} = K$ Es war daher naheliegend anzunehmen, daß die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für die Salze anderer Säuren gelten werde. Wie Tab. 9 ausweist,

ist diese Vermutung zutreffend: nicht nur Phosphate, Chromate, Carbonate, Sulfide und Arsenate folgen jener Regel, sondern auch die Salze einiger organischer Säuren (Essigsäure, Malonsäure, Weinsäure).

Praktische Folgerungen: Offenbar bestimmt der Verlauf der $s—s_0$-Kurve einer Säure maßgeblich den Verlauf der $s—s_0$-Kurve des zugehörigen Salzes. Aus diesem Ergebnis lassen sich Schlüsse von praktischer Bedeutung ziehen. In der Technik tritt an den Chemiker häufig die Aufgabe heran, rasch die Dichten der Lösungen eines bestimmten Salzes zu ermitteln. In vielen Fällen stehen hierfür gedruckte Dichtetabellen zur Verfügung, die jedoch fehlen, wenn es sich um seltener vorkommende Salze handelt. Hier können die oben geschilderten Beobachtungen von Nutzen sein.

1. Beispiel: Nehmen wir z. B. an, für *Caesiumjodid* seien die Dichten für Konzentrationen bis zu 30% zu bestimmen. Es liege ein experimenteller Befund für eine 10%ige Lösung vor; die Dichte dieser Lösung beträgt bei 20° 1,0823. Nimmt man der einfacheren Rechnung wegen, ohne damit einen wesentlichen Fehler zu begehen, s_0 zu 1 an, so ist $s — 1 = 823$. Diese Zahl wird durch den (s—1)-Wert einer 10%igen HJ-Lösung dividiert, der 751 beträgt. Man errechnet für den Quotienten 823:751 die Zahl K = 1,1. Mit K werden nun alle (s—1)-Werte einer Jodwasserstoff-Dichtetabelle multipliziert, die man einem der üblichen Taschenbücher entnimmt. Dadurch erhält man in sehr kurzer Zeit die gewünschten Dichtewerte der Caesiumjodid-Lösung, die in Tab. 10 zusammengestellt sind:

Tabelle 10.
Temp. 20°; K = 1,1.

%	HJ	CsJ	CsJ (berechnet)
4	1,0277	1,0303	1,0305
10	1,0751	1,0823	1,0826
14	1,1091	1,1198	1,1200
18	1,1456	1,1600	1,1602
20	1,1649	1,1811	1,1814
24	1,2059	1,2258	1,2265
28	1,2503	1,2740	1,2753
30	1,2737	1,2994	1,3011

Die erreichte Genauigkeit dürfte für viele Zwecke genügen.

2. Beispiel: Die Dichte einer 10%igen *Strontiumchlorat*-Lösung wurde experimentell bei 18° zu 1,083 ermittelt. Der entsprechende Wert für eine 10%ige Natriumchloratlösung ist 1,068. Der Quotient 83:68 ist 1,22. Alle (s—1)-Werte der Natriumchlorat-Dichtetabelle werden mit 1,22 multipliziert, woraus sich Tab. 11 ergibt.

3. Beispiel: Die experimentelle Bestimmung der Dichte einer 6%igen primären Kaliumphosphatlösung ergab $d_{20} = 1{,}0403$. Der entsprechende Wert einer 6%igen Phosphorsäurelösung ist $d_{20} = 1{,}0309$. Daraus ergibt sich K zu 403/309 = 1,3. In Tab. 12 sind alle Phosphorsäure-Dichtewerte mit 1,3 multipliziert.

Tabelle 11.

Temp. 18°; K = 1,22.

%	$NaClO_3$	$Sr(ClO_3)_2$	$Sr(ClO_3)_2$, (berechnet)
2	1,012	1,015	1,015
4	1,026	1,031	1,032
6	1,040	1,048	1,049
8	1,054	1,065	1,066
10	1,068	1,083	1,083
12	1,083	1,101	1,101
14	1,098	1,120	1,120
16	1,113	1,139	1,138
18	1,129	1,159	1,157
20	1,145	1,180	1,177

Tabelle 12.

Temp 20°; K = 1,3.

%	H_3PO_4	KH_2PO_4	KH_2PO_4 (berechnet)
1	1,0038	1,0054	1,0049
2	1,0092	1,0125	1,0120
4	1,0200	1,0264	1,0260
6	1,0309	1,0403	1,0402
8	1,0420	1,0542	1,0546
10	1,0532	1,0685	1,0692
12	1,0647	1,0835	1,0841
14	1,0764	1,0998	1,0993

4. Beispiel: In der organischen Chemie spielt Natriumsulfhydrat als mildes Reduktionsmittel für Nitrogruppen eine beträchtliche Rolle. Trotzdem findet sich auch in den großen Standardwerken merkwürdigerweise keine Zusammenstellung der NaHS-Dichtewerte. Sie seien daher an Hand einer in der Literatur veröffentlichten KHS-Tabelle wie folgt berechnet:

Eine 22%ige NaHS-Lauge zeigt bei 18° das spezifische Gewicht 1,205. Eine KHS-Lauge gleicher Konzentration hat $d_{18} = 1{,}132$. Der Quotient K ist also 205/132 = 1,55, mit dem alle (s—1)-Werte der KHS-Lauge zu multiplizieren sind. Dies ist in Tab. 13 geschehen.

Einige Stichproben zeigten gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Brauchbarkeit der oben entwickelten Regel aufzuzeigen. Es sei jedoch erwähnt, daß sie bei sehr

Tabelle 13.

Temp. 18°; K = 1,55.

%	KHS	NaHS (berechnet)
2	1,011	1,017
4	1,022	1,034
6	1,034	1,053
8	1,046	1,071
10	1,058	1,090
12	1,070	1,109
14	1,083	1,129
16	1,095	1,147
18	1,107	1,166
20	1,120	1,186
22	1,132	1,205
24	1,145	1,225
26	1,157	1,243
28	1,170	1,264
30	1,183	1,284

hohen Salzkonzentrationen ihre Gültigkeit verliert. Auch Ammoniumsalze gehorchen ihr auffallenderweise im allgemeinen nicht.

Dr. BODO KLARMANN, (16) Frankfurt/M.-Griesheim, August-Bebel-Straße 11.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Stufenphotometrische Bestimmungen in konzentrierter Natriumbromidlösung.

Bestimmungen von Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ion.

Von
KARL ERLER.

(Eingegangen am 13. Juni 1949.)

Kupfer(II)-Ionen lassen sich in konzentrierter Alkalibromidlösung maßanalytisch durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmen[1]. Die in diesen Lösungen vorliegende Kupferverbindung besitzt eine sehr

[1] ERLER, K.: Diese Z. **129**, 93 (1949).

intensive Eigenfarbe, die selbst in sehr geringen Konzentrationen noch so deutlich ist, daß ihre photometrische Auswertung zur Bestimmung geringer Kupfermengen möglich ist.

Die intensive Farbe der vorliegenden Verbindung, sowie ihre rasche Reduktion durch Thiosulfat lassen vermuten, daß es sich nicht nur um einen einfachen anionischen Komplex handelt, sondern, daß das in konzentrierter Bromid-Ionenlösung vorliegende Gleichgewicht

$$2\ CuBr_2 \rightleftharpoons 2\ CuBr + Br_2$$ [1]

eine Rolle spielt.

Versuche zur Isolierung und Charakterisierung sind im Gange und sollen zur gegebenen Zeit mitgeteilt werden.

Die Durchführung des Verfahrens ist denkbar einfach und rasch, und benötigt an Reagenzien nur gesättigte NaBr-Lösung. Für die Aufstellung einer Eichkurve benötigt man, einschließlich aller Arbeiten, etwa eine halbe Stunde. Die verbrauchte Natriumbromidlösung läßt sich einfach wieder aufarbeiten, denn nach Verdünnen der Lösung auf das 3- bis 4fache Volumen kann man das Kupfer quantitativ elektrolytisch abscheiden, und das Natriumbromid durch Eindampfen rückgewinnen.

Die Bestimmungen wurden mit einem Pulfrichphotometer unter Vorschaltung des Filters S 53 oder S 47 durchgeführt.

Ausführung des Verfahrens.

a) *Reagenzien:* In siedendem Wasser wird eine etwa 10% größere Menge an NaBr, als der Löslichkeit bei Zimmertemperatur entspricht, aufgelöst und nach Stehen über Nacht klar filtriert.

b) *Herstellung der Eichkurve:* Von einer Lösung, die im Milliliter 1 mg Kupfer enthält, werden in 10 25-ml-Meßkölbchen, 0,05 bis 1,5 ml mit Hilfe einer Mikropipette genau abgemessen, mit Wasser auf 1,5 ml ergänzt und mit der gesättigten NaBr-Lösung auf 25 ml aufgefüllt. Die deutlich abgestuften Lösungen werden im Pulfrichphotometer unter Vorschaltung des Filters S 53 oder S 47 photometriert, wobei gegen eine gleiche Küvette mit reiner Reagenslösung gemessen wird. Aus den erhaltenen Werten zeichnet man eine Eichkurve in der üblichen Weise.

Arbeitsvorschrift: Die zu bestimmende Lösung wird vorsichtig eingedampft, mit 1,5 ml Wasser aufgenommen und mit Reagenslösung, zweckmäßigerweise unter Verwendung einer kleinen Spritzflasche in ein 25ml-Meßkölbchen gespült, bis zur Marke aufgefüllt, worauf man wie oben angegeben, mißt.

[1] Pascal: Traité de Chimie Minérale, VIII., 397.

Aus dem gemessenen Extinktionswert wird aus der Eichkurve die Kupfermenge abgelesen.

Für Konzentrationen bis etwa 1,5 mg verwendet man zweckmäßigerweise eine Küvette mit 30 mm Schichtdicke. Größere Kupfermengen lassen sich einfacher durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ bestimmen[1].

Das Verfahren ist anwendbar für 0,1 bis 1,5 mg Kupfer. Die Genauigkeit der Methode geht aus Tab. 1 hervor. Neben farbigen Ionen, insbesondere dreiwertigem Eisen, stören Reduktionsmittel.

Tabelle 1.

Nr.	Angewendet mg Cu	Gefunden mg Cu	Fehler %
1	0,15	0,16	+ 6,7
2	0,20	0,20	± 0
3	0,20	0,19	— 5
4	0,40	0,39	— 2,5
5	0,45	0,45	± 0
6	0,55	0,54	— 0,9
7	0,75	0,72	— 4,0
8	0,85	0,83	— 2,3
9	0,85	0,87	+ 2,3
10	0,90	0,93	+ 3,3
11	1,25	1,24	— 0,8
12	1,45	1,45	± 0

Weitere Anwendungsmöglichkeiten.

Das Verfahren läßt sich in analoger Weise zur Bestimmung von dreiwertigem Eisen zwischen 0,1 und 2,0 mg anwenden.

Reagens, Aufstellung der Eichkurve und Durchführung der Bestimmung wie oben.

Tabelle 2.

Nr.	Angewendet mg Fe	Gefunden mg Fe	Fehler %
1	0,15	0,15	± 0
2	0,20	0,21	+ 5
3	0,25	0,25	± 0
4	0,55	0,57	+ 3,6
5	0,80	0,78	— 2,5
6	1,00	0,99	— 1,0
7	1,45	1,42	— 2,0
8	1,75	1,77	+ 1,1

[1] ERLER, K.: Diese Z. **129**, 93 (1949).

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur einfachen photometrischen Bestimmung kleiner Kupfermengen angegeben. Die Methode ist in gleicher Weise zur Bestimmung kleiner Mengen von *dreiwertigem* Eisen brauchbar.

Herrn Prof. Michael, dem Direktor des Instituts für Agriculturchemie, danke ich für die Überlassung des Pulfrichphotometers und meiner technischen Assistentin, Fräulein Ingeborg Lange, für ihre Hilfe bei der Durchführung der zahlreichen Messungen.

Insbesondere bin ich Herrn Prof. Dr. Fr. Hein, dem Direktor des Instituts für anorganische Chemie für die Ermöglichung der Arbeit an seinem Institut und sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

Dr. Karl Erler, (15b) Jena, Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Oberer Philosophenweg 14.

Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Institute für anorg. u. physikal. Chemie der Technischen Hochschule Graz (Vorstand: Prof. Dr. G. F. Hüttig).

Über die maßanalytische Titanbestimmung in hochprozentigen Titanpräparaten.

Von

Friedrich Bischoff.

(Eingegangen am 9. August 1949.)

Wenn im folgenden metallisches Eisen als Reduktionsmittel für die Ti(IV)-Lösungen empfohlen wird, so geschieht dies nicht nur deshalb, weil Eisen wohlfeil und jederzeit erhältlich ist, sondern auch aus einem wichtigeren Grunde. Es hat sich nämlich gezeigt[1], daß zur Stabilisierung reduzierter Ti(III)-Lösungen die Anwesenheit von Fe(II)-Ionen wichtig ist, da in verdünnten eisenfreien Ti(III)-Lösungen der Reduktionsgrad besonders beim Erwärmen merklich zurückgeht. Die Erscheinung, daß Ti(III)-Salzlösungen bei entsprechender Verdünnung und Erwärmung auch bei peinlichstem Luftausschluß zu einem gewissen Teil vierwertiges Titan bilden, ist wohl der Grund dafür, daß von einigen Forschern behauptet wurde, die vollständige Reduktion des Titans sei schwierig und gehe langsam vor sich, welcher Meinung Lundell und Knowles[2] entgegentraten.

Methoden, bei denen die reduzierte Ti(III)-Lösung erwärmt oder gar aufgekocht wird, müssen in der Regel zu niedrige Werte liefern. Anspruch auf Genauigkeit können deshalb nur solche Methoden machen, welche die Reduktion des Titans in der Kälte oder bei ganz geringer Erwärmung durchführen und die erhaltene Ti(III)-Salzlösung ohne Ver-

zug mit einer Fe(III)-Salzlösung zur Umsetzung bringen, denn in Anwesenheit von Fe(II)-Ionen ist ein spontaner Rückgang des Reduktionsgrades nicht mehr zu befürchten. Letztere Umsetzung, welche den Zweck hat, die Ti(III)-Ionen zum Verschwinden zu bringen, hat jedoch mit der von uns gefundenen stabilisierenden Wirkung von Fe(II)-Ionen auf reduzierte Ti(III)-Lösungen nichts zu tun.

Die bisher bekannten maßanalytischen Methoden zur Titanbestimmung unterscheiden sich in der Ausführung der Reduktion, der Wahl des Reduktionsmittels und in der Anwendung verschiedener Titrierflüssigkeiten.

Die Reduktion mit Zink[4] ist schon lange in Anwendung und beliebt. Es sind außerdem die verschiedensten Reduktionsmittel[5] versucht und empfohlen worden, von welchen das amalgamierte Zink[2], das Cadmium[6] und das feste[7] und flüssige[8] Zinkamalgam hervorgehoben seien; aber auch die elektrolytische Reduktion[9] ist hier zu nennen. Für die Durchführung der Reduktion ist ursprünglich[10] der ERLENMEYER-Kolben mit aufgesetztem Bunsenventil, später der Reduktor nach JONES[11] vorgeschlagen worden, der aber in abgeänderter vereinfachter Form verwendet wird[2,7]. Die reduzierte Lösung kann entweder direkt titriert oder mit Fe(III)-Salz umgesetzt und das resultierte Fe(II)-Salz mit $KMnO_4$ titriert werden. Als Titrationsflüssigkeiten sind Lösungen von $KMnO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $K_2Cr_2O_7$ und Methylenblau in Gebrauch.

Demgemäß arbeitet man nach NEWTON[10] in einem kleinen ERLENMEYER-Kolben und reduziert in schwefelsaurer Lösung mit Zink unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff. Unter Erwärmen wird das Zink restlos aufgelöst und nach dem Erkalten mit $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung im Überschuß versetzt, mit ausgekochtem destilliertem Wasser verdünnt und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Bei Anwesenheit von Eisen wird dasselbe in einer gesonderten Probe bestimmt und vom titrierten Werte abgezogen. HINRICHSEN[12] arbeitet ähnlich, führt jedoch die Titration mit Eisen(III)-chloridlösung und Kaliumrhodanid als Indikator durch. LUNDELL und KNOWLES[2] führen die Reduktion des Titans durch Zink im JONES-Reduktor durch. Sie verwenden einen Reduktor von 19 mm lichter Weite, der eine Zinksäule von 43 cm enthält. Er wird mit 5%iger Schwefelsäure beschickt, die Titanlösung enthält ebensoviel Säure. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 100 ml pro Minute. Das Zink ist amalgamiert. Eine Eisen(III)-sulfatlösung im etwa 4fachen Überschuß wird in der unter dem Reduktor angeschalteten Saugflasche vorgelegt, das Endvolumen beträgt etwa 450 ml. Titriert wird mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung.

EVA HIBBERT[13] hat das Methylenblau zur Titration des Titans eingeführt, nachdem E. KNECHT und E. HIBBERT[14] früher das $TiCl_3$ zur Bestimmung des Methylenblaugehaltes verwendet hatten. Die Reduktion erfolgt durch Zn in salzsaurer Lösung, die Titration in der Wärme. Das gleiche Verfahren ist von NEUMANN und MURPHY[15] beschrieben worden.

Bei den elektrometrischen Methoden[1,16] zur Titanbestimmung führt man die Reduktion auf eine der eben beschriebenen Arten durch und titriert mit $FeCl_3$[17] oder $K_2Cr_2O_7$-Lösung[18] unter peinlichem Luftausschluß. KLINGER, STENGEL und KOCH[18] reduzieren nach der Behandlung mit Zn noch mit $CrCl_2$-Lösung zu Ende. Nach I. M. KOLTHOFF[17] kann die potentiometrische Bestimmung auch in Gegenwart von Tartrat in salzsaurer Lösung erfolgen. BRINTZINGER und SCHIEFERDECKER[19] titrieren das Ti(IV) potentiometrisch mit $CrCl_2$-Lösung in salzsaurer Lösung unter Zugabe von Calciumchlorid und Natriumchlorid bei 90° C in CO_2-Atmosphäre. Die Titration gegen Chrom(II)-chlorid scheint jedoch recht umständlich zu sein; wegen der langsamen Potentialeinstellung wird die Mindestdauer einer Titration mit 30 min angegeben.

Eigene Erfahrungen mit verschiedenen Methoden und Reduktionsmitteln.

In der Literatur finden[3] sich Hinweise, daß die maßanalytische Titanbestimmung von zweifelhafter Brauchbarkeit sei (siehe auch Abbeg, Handbuch d. anorg. Chemie). Demgegenüber sind von verschiedenen Autoren[10,16] in ihren Abhandlungen Beleganalysen mit geradezu idealer Übereinstimmung mit den gravimetrisch ermittelten Werten angeführt. Eigene Erfahrungen, welche bei der Untersuchung von technischen TiO_2-Präparaten im Verlaufe mehrerer Jahre gemacht wurden, ergaben, daß bei der Reduktion der schwefelsauren Lösungen im Zinkreduktor und nachheriger Titration in CO_2-Atmosphäre mit Eisen(III)-sulfat und Kaliumrhodanid als Indikator um 1—2 Fehlerprozente zu niedrige Ergebnisse erhalten werden.

Bei der Verwendung von Spänen von Reinaluminium im Reduktor, welche an Stelle von Zink versucht wurden, zeigte sich in der stark schwefelsäurehaltigen Lösung bald ein Nachlassen der Wasserstoffentwicklung und somit eine ungenügende Reduktion.

Auch die Vorreduktion mit Zinkstaub, Filtrieren der Lösung durch Glaswolle in einen Erlenmeyer-Kolben mit Bunsenventil und nochmalige Nachreduktion durch Einhängen eines Zinkstabes, lieferte zu niedrige Werte.

Schließlich wurden Versuche mit Elektrolyteisenpulver gemacht.

Versuche mit metallischem Eisen als Reduktionsmittel.

Zunächst wurde versucht mit möglichst wenig Eisen auszukommen, um die Reduktionsdauer entsprechend abzukürzen. Ausgehend von der dem Titangehalt der Lösung äquivalenten Menge Eisen in doppeltem Überschuß zeigte es sich, daß auf 1 Mol gelöstes TiO_2 mindestens 20 Grammatome Eisen notwendig sind.

Eine ähnliche Erfahrung machten Morley und Wood[20] bei Reduktionsversuchen von Titanchloridlösungen mit Aluminiumfolie und Salzsäure. Sie führten dies auf die beträchtliche Menge von kolloidal gelöster Titansäure zurück, welche die Lösungen manchmal enthielten. In solchen Fällen konnte die vollständige Reduktion mit 2 g Al nicht erreicht werden, wohl aber mit 4 g.

Die eigenen Versuche, deren markanteste Ergebnisse in Tab. 1 angeführt sind, wurden mit einem Merckschen TiO_2-Präparat durchgeführt, dessen Gehalt nach gut übereinstimmenden gewichtsanalytischen Bestimmungen 99,8% TiO_2 betrug. Die entsprechend korrigierte Einwaage von 0,2004 g entspricht der in Spalte 1 angeführten Menge TiO_2. Nach dem Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure und $(NH_4)_2SO_4$ wurde verdünnt und in einem 750-ml-Erlenmeyer-Kolben unter Durchleiten von gereinigtem CO_2 aus dem Kippschen Apparat

die jeweils in Spalte 2 angegebene Menge Elektrolyteisenpulver (Hersteller: Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol) angewendet. Nach vollständiger Lösung wurde unter andauerndem Durchleiten von CO_2 abgekühlt und mit 0,1 n $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung und KSCN als Indikator titriert.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß Titan bei Anwendung eines hinreichenden Überschusses an metallischem Eisen quantitativ reduziert wird. Eine so vollständige Reduktion konnte, wie bereits angegeben,

Tabelle 1. *Versuche mit Eisenpulver als Reduktionsmittel.*

1 g TiO_2 angewendet	2 g Eisen zur Reduktion	3 g TiO_2 gefunden	4 % vom Sollwert
0,2000	0,2	0,0892	44,6
0,2000	0,4	0,1672	83,6
0,2000	2,0	0,1948	97,4
0,2000	2,0	0,1952	97,6
0,2000	4,0	0,2000	100,0
0,2000	4,0	0,1994	99,7
0,2000	6,0	0,1998	99,9
0,2000	6,0	0,2002	100,1

mit Zink niemals erreicht werden. Vielmehr ergaben sich hier Fehlmengen bis zu 2%. Daß dieser Fehlbetrag nicht nur bei uns beobachtet wurde, ist aus Bemerkungen in der Literatur[3] und dem Umstand zu ersehen, daß sich viele Laboratorien lieber für die gravimetrische Bestimmung entscheiden.

Da es schien, daß hier die Möglichkeit zur Aufklärung dieser alten Unstimmigkeit und zu deren Vermeidung besteht, sind entsprechende Versuche angestellt worden, über deren Ergebnisse an anderer Stelle[1] ausführlich berichtet wird.

Arbeitsvorschrift: 0,2 g TiO_2 werden mit 4 g $(NH_4)_2SO_4$ und 10 ml konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 ml Schwefelsäure (1:5) und schüttelt gut um. Während man einen 750 ml ERLENMEYER-Kolben durch Einleiten von CO_2 aus einem KIPPschen Apparat luftfrei macht, wägt man 4—5 g reines Eisen (Pulver oder Draht) ab und gibt dieses in den ERLENMEYER-Kolben, der mit einem doppeltdurchbohrten Gummistöpsel mit Zu- und Ableitungsrohr für CO_2 verschlossen ist. Nach 10 min langem Durchleiten eines kräftigen CO_2-Stromes wird die oben vorbereitete Ti(IV)-Sulfatlösung in den ERLENMEYER-Kolben übergeführt und noch 20 ml Schwefelsäure (1:1) beigegeben. Nachdem die Wasserstoff-Entwicklung in der Kälte unter oftmaligem Umschwenken etwa 5—10 min erfolgt ist, wird mit dem gelinden Erhitzen begonnen. Unter stetigem Schwenken wird dies solange fortgesetzt, bis alles gelöst ist und die Lösung siedet. Man kocht etwa 5 min und läßt im CO_2-Strom auskühlen. Nach dem Erkalten, das tunlichst durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser beschleunigt wird, titriert man unter ständigem weiteren Einleiten von CO_2 mit 0,1 n $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung. Als Indikator werden 10 ml KSCN-Lösung (5%ig) ver-

wendet; es ist zweckmäßig, diesen Zusatz erst gegen Ende der Titration vorzunehmen, wenn die violette Farbe des Ti(III)-Ions zu schwinden beginnt. Der Endpunkt ist scharf und deutlich sichtbar, die Rotfärbung durch den ersten überschüssigen Tropfen der $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung ist stundenlang beständig.

Ein Blindwert ergab sich bei der Prüfung der Reagenzien niemals. Der erste Tropfen $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung zeigte deutliche Rotfärbung.

Bereitung der 0,1 n $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung. Man löst 5,585 g chemisch reinen Eisens in einem mäßigen Überschuß von Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbad weitgehend ein und setzt das Eindampfen nach dem Zufügen von 30 ml konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad bis zum kräftigen Rauchen fort. Nach dem Erkalten wird mit etwas Wasser verdünnt (bei HNO_3-Geruch Eindampfen wiederholen). Dann verdünnt man auf etwa 500 ml und kocht bis zur klaren Auflösung. Bei merklichem Löserückstand wird in einen 1000-ml-Maßkolben filtriert und zur Marke aufgefüllt. Die Titerstellung erfolgt am besten nach den üblichen maßanalytischen Eisenbestimmungsmethoden durch Titration mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Bei Verwendung von chemisch reinem Eisen ist die $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung genau zehntelnormal. 1 ml 0,1 n $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung entspricht 0,00799 g TiO_2 oder 0,00479 g Ti.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte entsprechen den Anforderungen voll. Das Verfahren hat gegenüber anderen Methoden folgende Vorteile: 1. Metallisches Eisen ist billig und leicht erhältlich. 2. Die Reduktion erfolgt vollständig und ohne Gefahr einer Zersetzung der reduzierten Lösung beim Erwärmen. 3. Die Anordnung zur Reduktion ist in Laboratorien mit bescheidenster Einrichtung leicht auszuführen. 4. Die Methode ist auch deshalb billig und zeitsparend, weil bei Serienanalysen durch *Parallel*schaltung beliebig viele Anordnungen nebeneinander aufgestellt werden können. 5. Die Bestimmung des Titans ist möglich neben Eisen, Aluminium und vielen anderen Begleitmetallen, die nicht in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten bzw. durch nasc. Wasserstoff fällbar sind.

Zusammenfassung.

Es wird eine auch für Serienanalysen brauchbare Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Titan unter Verwendung von Eisenmetall als Reduktionsmittel, Eisen(III)-sulfatlösung als Titrierflüssigkeit und Kaliumrhodanid als Indikator angegeben.

Literatur.

[1] Bischoff, F.: Monatshefte f. Chemie, im Druck. — [2] Lundell, G. E. F., u. H. B. Knowles: J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2620 (1924); vgl. diese Z. **65**, 198 (1924/25). — [3] Beri.-Lunge: Chem. techn. Untersuch.-Methoden, 7. u. 8. Aufl., Berlin, Jul. Springer. — [4] Pisani, F.: Compt. rend. **59**, 289 (1864); vgl. diese Z. **4**, 419 (1865). — [5] Someya Kinichi: Z. anorg. Chem. **138**, 291 (1924); vgl. diese Z. **66**, 281 (1925). — [6] Treadwell, W. D.: Helv. chim. acta **4**, 551 (1921); vgl. diese Z. **65**, 195 (1924/25). — [7] Berl-Lunge: Chem. techn. Untersuch.-Methoden, 8. Aufl., Bd. V, S. 1054. — [8] Hope, H. B., R. F. Moran u. A. O. Ploetz: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **8** (1936), Chem. Zbl. **1936 I**, 4337. — [9] Diethelm: Inaug.-Diss. Univ. Zürich, 1908; Galfajan, G. T.: diese Z. **90**, 421 (1932) — [10] Newton, H. D.:

Z. anorg. Chem. **57**, 278 (1908); vgl. diese Z. **47**, 429 (1908). — [11] Jones, C. J.: J. Amer. Chem. Soc. **17**, 747 (1895); vgl. diese Z. **31**, 76 (1892). — [12] Hinrichsen, F. W.: Chem. Ztg. **31**, 738 (1907); vgl. diese Z. **47**, 430 (1908). — [13] Hibbert, Eva: J. Soc. Chem. Ind. **1909**, 189. — [14] Knecht, E., u. Eva Hibbert: J. Dyers & Col. **21**, 9 (1905). — [15] Neumann, B., u. R. K. Murphy: Z. angew. Chem. **26**, 613 (1913); vgl. diese Z. **54**, 608 (1915). — [16] Treadwell, W. D.: Helv. Chim. Acta **5**, 736 (1922); vgl. diese Z. **65**, 197 (1924/25). — [17] Kolthoff, I. M., u. O. Tomíček: Rev. Trav. Chim. Pays Bas **43**, 782 (1924); vgl. diese Z. **68**, 378 (1926). — [18] Klinger, P., E. Stengel, u. W. Koch: Arch. f. Eisenhüttenw. **8**, 433 (1935); vgl. diese Z. **114**, 225 (1938). — [19] Brintzinger, H., u. W. Schieferdecker: diese Z. **76**, 277 (1929). — [20] Morley, A. M., u. J. K. Wood: J. Chem. Soc. **125**, 518 (1924); vgl. diese Z. **65**, 199 (1924/25).

Dr. Ing. Friedrich Bischoff, Graz, Lessingstraße 28/III (Österreich).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Zur konduktometrischen Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure.

(II. Mitteilung.)

Von

Christa Gensch und Gerhart Jander.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. August 1949.)

Wie aus einer früheren Mitteilung[1] hervorgeht, läßt sich in reinen Ammoniumsalzen sowohl der Ammoniak- als auch der Phosphorsäuregehalt gleichzeitig durch eine einzige konduktometrische Titration mit Natronlauge mit großer Genauigkeit bestimmen.

Es war nunmehr nachzuprüfen, inwieweit die beschriebene konduktometrische Methode auch bei der Analyse technischer Produkte anwendbar ist, d. h. ob die hierbei in Frage kommenden Verunreinigungen oder absichtlich zugesetzten Substanzen irgendwie störend wirken. Da hierbei vor allem die Erzeugnisse der Düngemittelindustrie interessieren, wurde zunächst das Verhalten von Harnstoff bei der Titration mit Natronlauge untersucht. Außerdem war die Frage von besonderem Interesse, ob sich die konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure durch Titration mit Natronlauge auch bei Gegenwart von Calcium-Ionen durchführen läßt, d. h. ob sie auch in diesem Falle brauchbare Resultate liefert. Denn zahlreiche Mischdünger enthalten in mehr oder weniger großen Mengen Calciumsulfat, Calciumphosphat oder Calciumkarbonat. — Schließlich wurden Proben verschiedener technischer Düngemittel analysiert.

[1] Jander, G., Ch. Gensch u. H. Hecht: diese Z. **128**, 468 (1948).

Bestimmung in Gegenwart von Harnstoff.

Reine Harnstofflösungen zeigten bei der Titration mit Natronlauge einen gleichmäßigen Leitfähigkeitsanstieg, d. h. es trat keine chemische Reaktion ein. Infolgedessen störte auch bei der Titration von Ammoniumsalzlösungen Harnstoffzusatz die Bestimmung nicht. — Der im Handel unter dem Namen „Hakaphos" bekannte Mischdünger enthält in verschiedenen Mengenverhältnissen: sec. Ammoniumphosphat, Kaliumnitrat und Harnstoff. Bei der Titration einer solchen, aus reinen Substanzen hergestellten Mischung, wurden die Ergebnisse der Tab. 1 erhalten. Da Harnstoff bei der Titration keine Reaktion mit Natronlauge eingeht und auch Kaliumnitrat sich völlig indifferent verhält, wird nur der Ammoniakstickstoff des betreffenden Ammoniumsalzes bei der Bestimmung erfaßt. Dieser kann jedoch genau angegeben werden. Die Phosphorsäurewerte zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Titrationen von Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff und Kaliumnitrat.

Nr.	Einwaage an: $(NH_4)_2HPO_4$ + KNO_3 + Harnst. in mg	verbr. ml	mg NH_3 gef.	mg NH_3 ber.	% Abw.
1.	9,905 + 15,165 + 7,515	0,288	2,501	2,505	+ 0,16
2.	3,302 + 5,055 + 3,006	0,097	0,842	0,838	— 0,48
		verbr. ml	mg P_2O_5 gef.	mg P_2O_5 ber.	% Abw.
1.		0,148	5,356	5,36	— 0,07
2.		0,0495	1,791	1,787	+ 0,22

Die Titrationen wurden aus Gründen, welche in dieser Z. **128**, 472ff. (1948), dargelegt worden sind, unter Zusatz von etwas Mineralsäure (HCl) durchgeführt. Faktor der 0,5 n Natronlauge: log F = 0,0085.

Bestimmung in Gegenwart von Calcium-Ionen.

Versuche ergaben, daß Calcium-Ionen an sich die Bestimmung des Ammoniaks nicht stören; so beeinflußte z. B. ein Zusatz von Gipswasser die gefundenen Werte bei einer Ammoniumsulfattitration überhaupt nicht (vgl. auch unten die Titrationen von Kalkammonsalpeter). Sobald jedoch gleichzeitig Phosphat-Ionen zugegen sind, treten Störungen auf. Sowohl die Phosphorsäure- als auch die Ammoniakwerte zeigen größere Abweichungen von den erwarteten Werten.

Um den Reaktionsverlauf bei derartigen Titrationen kennenzulernen, wurde eine bekannte Menge sekundäres Calciumphosphat in möglichst wenig Säure gelöst. Anteile dieser Lösung, die jetzt primäres Phosphat enthält, wurden zu der zu titrierenden Ammoniumsulfatlösung zugefügt.

Abb. 1 zeigt den Kurvenverlauf. Zunächst erfolgt die Neutralisation der überschüssigen Säure (Abschnitt A—B), dann beginnt die Bildung von sekundärem Phosphat nach der Gleichung:

$$\text{a)} \quad \tfrac{1}{2}\ Ca(H_2PO_4)_2 + NaOH = \tfrac{1}{2}\ Ca(NaHPO_4)_2 + H_2O.$$

Die Kurve steigt an (Abschnitt B—C). Etwa beim Leitfähigkeitsmaximum läßt sich der Beginn einer Calciumphosphat-Niederschlagsbildung beobachten. Der anschließende abfallende Kurvenast C—D—E stellt nun eine Überlagerung zweier Vorgänge dar: die Fällung von Calciumphosphat und die Ammoniakverdrängung. Die Kurve geht dann

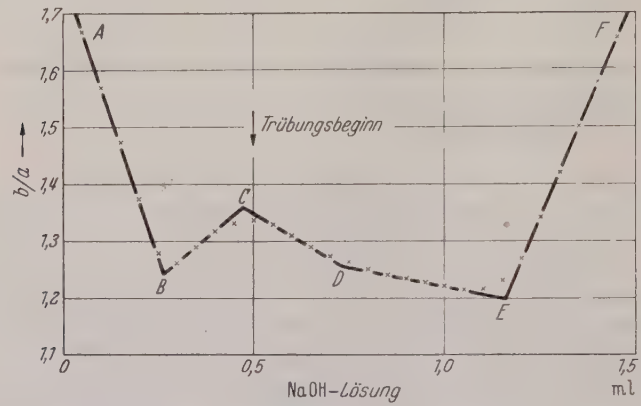


Abb. 1. Titration einer Ammoniumsulfatlösung in Gegenwart von Calciumphosphat und freier Säure.

durch ein undeutliches Übergangsgebiet in die Reagensgerade E—F über, so daß die Ablesung des Ammoniakgehaltes nicht möglich ist. Aus dem Kurvenabschnitt B—C müßte sich der Phosphatgehalt errechnen lassen. Da jedoch kein stöchiometrisch genau definierter Niederschlag gebildet wird, ist die Lage des Schnittpunktes C schwankend. Aus dem gleichen Grunde kann auch der Punkt D nicht genau fixiert werden. Außerdem ist der Schnittwinkel bei Punkt D zu stumpf, als daß man ihm eine analytische Bedeutung beimessen könnte. Es ist daher weder eine Ammoniak- noch eine Phosphorsäurebestimmung möglich.

Da das Calcium bisweilen nur in Gestalt von Verunreinigungen, d. h. in geringer Menge, in den zu analysierenden Proben enthalten ist, wurde die Abhängigkeit der Genauigkeit der konduktometrischen Ammoniak- und Phosphorsäurebestimmung von der Gegenwart wachsender Mengen Calcium-Ionen systematisch untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine reine Calciumchloridlösung hergestellt und deren Calciumgehalt genau ermittelt. Zur Titration wurden jedesmal 28,12 mg primäres

Ammoniumphosphat vorgelegt und jeweils verschiedene Mengen der Calciumchloridlösung zugesetzt. — In welcher Weise die Ammoniak- und Phosphorsäurewerte mit steigender Menge zugesetzter Calciumchloridlösung beeinflußt werden, zeigt Tab. 2. Sie gibt sowohl über die Richtung, als auch über die Größe der eintretenden Abweichungen von den erwarteten Werten Auskunft. Die dritte Spalte gibt das molare Verhältnis von Calcium zu Ammoniak an. Man erkennt zunächst, daß die Ammoniakwerte eine stärkere Abhängigkeit von dem Calciumgehalt der Lösung zeigen als die Phosphorsäurewerte. Außerdem treten Abweichungen von den erwarteten Ammoniakwerten bereits bei Gegenwart kleiner Calciummengen ein. Die Werte steigen ziemlich regelmäßig mit wachsendem Calciumgehalt der Lösung an. Die Erklärung hierfür liegt in der schon erwähnten Überlagerung von Ammoniakverdrängung und Calciumphosphatfällung. Die Abweichungen der Phosphorsäurewerte liegen bis zu einer zugesetzten Calciummenge von 1,2 mg, d. h. bis

Tabelle 2. *Titrationen von primärem Ammoniumphosphat unter Zusatz wachsender Mengen einer Calciumchloridlösung.*

	Einwaage: 28,12 mg $NH_4H_2PO_4$ in 40 cm³ Lösung					
Nr.	zuges. mg Ca^{++}	Molverh. $Ca:NH_3$	gef. mg NH_3	% Abw. v. erw. W.	gef. mg P_2O_5	% Abw. v. erw. W.
1.	0,0	0 : 25	4,17	—	17,36	—
2.	0,4	1 : 25	4,28	+ 2,6	17,30	— 0,35
3.	0,8	2 : 25	4,36	+ 4,6	17,33	— 0,17
4.	1,2	3 : 25	4,66	+ 12,0	17,36	± 0,00
5.	1,6	4 : 25	4,80	+ 15,1	16,97	— 2,2
6.	2,0	5 : 25	4,98	+ 19,4	16,80	— 3,2
7.	8.0	20 : 25	—	—	—	—

zu einem Molverhältnis $Ca:NH_3 = 3:25 - 1:8$, innerhalb der üblichen Fehlergrenzen. Mit steigendem Calciumgehalt werden dann die Phosphorsäurewerte zunehmend kleiner. Enthält also eine zu analysierende Substanz nur geringe Mengen Calcium, so kann die Phosphorsäure durch konduktometrische Titration mit Natronlauge bestimmt werden. Da es sich im allgemeinen um schwer lösliche Calciumsalze handeln wird, kann man die Ammoniakbestimmung im wäßrigen Auszug der Probe durchführen (siehe unten). — Die Kurvenbilder der Titrationen 1—6 zeigen nur geringe Unterschiede. Mit zunehmender Calciummenge ist lediglich ein schwächeres Ansteigen des ersten und dritten Astes zu beobachten (Bildung von sekundärem Phosphat und Überschußgrade); d. h. die Winkel werden allmählich stumpfer. Bei Versuch 7 ist namentlich die erste Richtungsänderung der Kurve so schwach ausgeprägt, daß dem Schnittpunkt keine analytische Bedeutung mehr beigemessen werden kann. Abb. 2 gibt den Leitfähigkeitsverlauf der Versuche 1, 4

und 6 wieder. — Schon bei Versuch 2 ist während der Titration eine schwache, aber deutliche Trübung festzustellen. Mit wachsendem Calciumgehalt der Lösung setzt dann die Fällung immer früher ein, so wie ja auch der erste Kurvenast immer kürzer wird (Abnehmen des P_2O_5-Wertes!). — Weiteres über den Einfluß der Calcium-Ionen bei der

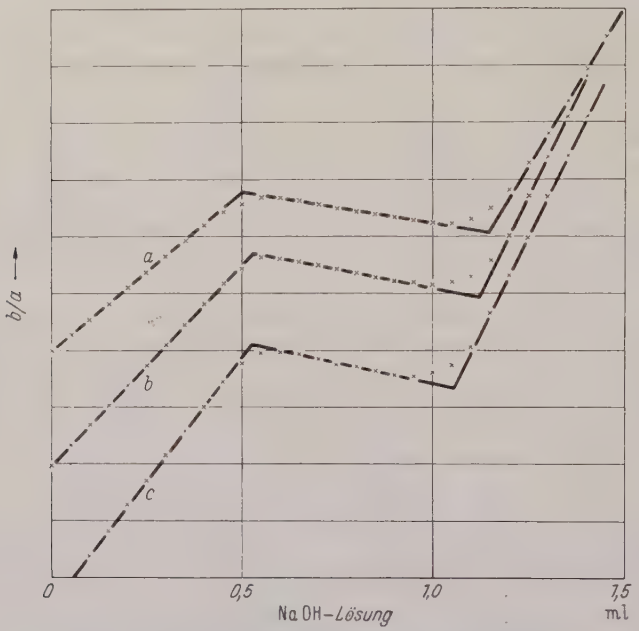


Abb. 2. Titration von primärem Ammoniumphosphat.
a) Ohne Zusatz von Calcium-Ionen (Versuch Nr. 1, Tabelle 2).
b) Unter Zusatz von 1,2 mg Ca++ (Versuch Nr. 4, Tabelle 2).
c) Unter Zusatz von 2,0 mg Ca++ (Versuch Nr. 6, Tabelle 2).

Titration des Ammoniaks und der Phosphorsäure findet sich im nächsten Abschnitt, in dem über die Analyse von technischen Düngemitteln berichtet wird. Dort wird auch auf die Abtrennung des Calciums eingegangen.

Bestimmung in technischen Düngesalzen und Mischdüngern.

Zur weiteren Klarstellung der vorliegenden Probleme wurden schließlich verschiedene technische Düngesalze und Mischdünger nach der konduktometrischen Methode analysiert. Auf diese Weise sollte festgestellt werden, welche Verunreinigungen die Titration stören und damit die quantitative Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure unmöglich machen. Daß sich der Ammoniakstickstoff auch in technischen Ammonsalzen quantitativ erfassen läßt, ist bereits für einzelne Fälle

durch die Untersuchungen von O. PFUNDT[1] erwiesen. Die im Verlaufe der vorliegenden Arbeit analysierten Düngemittelproben wurden uns von der früheren I. G.-Farbenindustrie Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

Zunächst wurden einfache Düngesalze wie Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammonsalpeter untersucht. An Verunreinigungen wurden Calciumsulfat, geringe Mengen Eisen(III)-oxyd und Kieselsäure

Tabelle 3. *Titrationen von technischem Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat.*

Nr.	verbr. ml	% NH_3 gef.	% NH_3 erw.	% Abw. v. erw. W.
Einwaage: 42,02 mg Ammoniumchlorid in 40 ml Lösung				
1.	1,611	30,31	30,40	—0,30
2.	1,620	30,48	30,40	+0,26
3.	1,613	30,35	30,40	—0,16
4.	1,612	30,33	30,40	—0,23
Einwaage: 50,97 mg Ammoniumsulfat in 40 ml Lösung				
5.	1,638	25,41	25,41	±0,00
6.	1,638	25,41	25,41	±0,00
7.	1,640	25,44	25,41	+0,12
8.	1,640	25,44	25,41	+0,12
Einwaage: 62,02 mg Ammoniumnitrat in 40 ml Lösung				
9.	1,658	21,14	21,15	—0,05
10.	1,652	21,05	21,15	—0,47
11.	1,660	21,16	21,15	+0,05
12.	1,652	21,05	21,15	—0,47

Faktor der 0,5 n Natronlauge: log F = 0,96772 — 1.

als unlöslicher Rückstand identifiziert. Zur konduktometrischen Titration schlemmte man die genannten Salze mit Wasser mehrmals auf und goß die Lösung durch ein Filter. Die Titrationsergebnisse gibt Tab. 3 wieder, aus der die bei allen drei Salzen erhaltene hohe Genauigkeit der Ergebnisse hervorgeht.

Die Titration von technischem Diammoniumphosphat sollte nun auch hinsichtlich der Frage nach der Bestimmbarkeit der Phosphorsäure Aufschluß geben Das Diammoniumphosphat wurde unter Zusatz von Salzsäure gelöst und dann mit Natronlauge titriert. Der hierbei erhaltene Kurventyp wurde bereits in der 1. Mitteilung wiedergegeben und

[1] Z. angew. Chem. **46**, 218 (1933).

ausführlich diskutiert. Tab. 4 enthält die gefundenen Ammoniak- und Phosphorsäurewerte. Leider waren uns zur Zeit der Untersuchung keine weiteren Düngemittelproben zugänglich, die Ammoniak und Phosphorsäure gleichzeitig enthielten, aber kein Calcium. Es wären besonders Mischdünger wie Leunaphos, Nitrophoska, Hakaphos von Interesse

Tabelle 4. *Titrationen von technischem Diammoniumphosphat.*

Einwaage: 51,55 mg Diammoniumphosphat + etwa 1,2 ml 0,5 n Salzsäure in 40 ml Lösung

Nr.	% NH_3 gef.	% NH_3 erw.	% Abw. v. erw. W.	% P_2O_5 gef.	% P_2O_5 erw.	% Abw. v. erw. W.
1.	25,01	25,00	+ 0,04	53,25	53,32	— 0,13
2.	25,04	25,00	+ 0,16	53,37	53,32	+ 0,09
3.	24,98	25,00	— 0,08	53,37	53,32	+ 0,09

Faktor der 0,5 n Natronlauge: log F = 0,96002 — 1.

gewesen. Wir mußten uns daher mit der Titration von Mischungen begnügen, die aus reinen Salzen nach Art der angegebenen Mischdünger hergestellt waren Ein Beispiel bietet die bereits am Anfang beschriebene Titration eines „Hakaphos"-ähnlichen Substanzgemisches (siehe Tab. 1). Außerdem wurde eine Serie von Bestimmungen einer Mischung von

Tabelle 5. *Titrationen von einer dem „Leunaphos" entsprechenden Ammoniumsalzmischung (Bestimmung von NH_3 und P_2O_5).*

Nr.	verbr. ml an 0,5 n NaOH	gefunden mg NH_3 (Mw. 16,85)	% Abw. v. Mw.	verbr. ml an 0,5 n NaOH	gefunden mg P_2O_5 (Mw. 17,87)	% Abw. v. Mw.
1.	1,970	16,82	— 0,18	0,500	17,79	— 0,44
2.	1,975	16,86	+ 0,06	0,505	17,96	+ 0,50
3.	1,980	16,90	+ 0,29	0,505	17,96	+ 0,50
4.	1,975	16,86	+ 0,06	0,502	17,86	— 0,056
5.	1,970	16,82	— 0,18	0,500	17,79	— 0,44
6.	1,975	16,86	+ 0,06	0,502	17,86	— 0,056

Faktor der 0,5 n Natronlauge: log F = 0,0010.

Diammoniumphosphat und Ammoniumsulfat unter Zusatz von Salzsäure durchgeführt. Ein solches Gemisch entspricht dem als „Leunaphos" in den Handel kommenden Düngesalz. Die Titrationsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Sowohl die Ammoniak- als auch die Phosphorsäurewerte zeigen eine recht hohe Genauigkeit. — Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß diese Resultate weitestgehend auch auf technische Produkte übertragen werden können.

Daß sich der Kalkgehalt bei der konduktometrischen Ammoniakbestimmung mit Natronlauge bei Abwesenheit von Phosphorsäure in

keiner Weise störend auswirkt, wird durch die Ergebnisse belegt, die bei Titrationen von Kalkammonsalpeter ($NH_4NO_3 + CaCO_3$) erhalten wurden (siehe Tab. 6).

Das Präparat der I.G. „Nitrophoska, kalkhaltig" gibt ein Beispiel für die gleichzeitige Anwesenheit von Phosphorsäure und Calcium. Zur konduktometrischen Titration wurde die Substanz mit Wasser mehrmals aufgeschlemmt und die Lösung jedesmal vom Bodensatz durch ein

Tabelle 6. *Titrationen von Kalkammonsalpeter.*

Einwaage: 126,24 mg Kalkammonsalpeter + 0,8 ml 0,5 n Salzsäure in 40 ml Lösung				
Nr.	verbr. ml	% NH_3 gef.	% NH_3 erw.	% Abw. v. erw. W.
1.	1,94	12,15	12,14	+ 0,08
2.	1,93	12,09	12,14	— 0,41
3.	1,935	12,12	12,14	— 0,16

Faktor der 0,5 n Natronlauge: log F = 0,96772 — 1.

Filter abgegossen. Der Rückstand war ammoniumsalzfrei, enthielt jedoch beträchtliche Mengen Phosphorsäure als Calciumphosphat. Der wäßrige Auszug wurde mit 10 ml 0,5 n Salzsäure versetzt, zur Entfernung der Kohlensäure aufgekocht und auf 100 ml aufgefüllt. Wie aus Tab. 7

Tabelle 7. *Titrationen des wäßrigen Auszuges von „Nitrophoska, kalkhaltig".*

Einwaage: 166,38 mg + 1 ml 0,5 n Salzsäure						
Nr.	% NH_3 gef.	% NH_3 erw.	% Abw. v. erw. W.	% P_2O_5 gef.	% P_2O_5 erw.	% Abw. v. erw. W.
1.	7,833	7,83	+ 0,04	3,50	2,76	+ 26,8
2.	7,842	7,83	+ 0,15	3,52	2,76	+ 27,5
3.	7,824	7,83	— 0,08	3,54	2,76	+ 28,2
4.	7,824	7,83	— 0,08	3,50	2,76	+ 26,8

hervorgeht, zeigen die Ammoniakwerte gute Übereinstimmung sowohl unter sich als auch mit der Vergleichsbestimmung. Da die Ammoniumsalze quantitativ in den wäßrigen Auszug gehen, ist damit die Möglichkeit gegeben, ohne Schwierigkeit den Ammoniakstickstoff zu bestimmen. Die im wäßrigen Auszug enthaltene Phosphorsäure ließ sich durch die konduktometrische Titration nicht richtig ermitteln (vgl. Tab. 7).

Um auch in Gegenwart von Calcium zu genauen Phosphorsäurewerten zu kommen, war deshalb eine Abtrennung des Calciums vor der Titration unvermeidlich. Zu diesem Zweck wurde das Calcium einmal als Sulfat in alkoholischer Lösung und zweitens als Oxalat gefällt. Die nach beiden Methoden erhaltene calciumfreie Lösung gab aber keine analytisch ver-

wertbaren Titrationskurven. — Untersuchungen von Ammoniak-Superphosphat, das Ammoniumsulfat, primäres Calciumphosphat und Calciumsulfat enthält, brachten ebenfalls keine Erfolge. Hier ist es auch nicht möglich — im Gegensatz zum „Nitrophoska, kalkhaltig", — das Ammoniak im wäßrigen Auszug zu bestimmen, weil sowohl Calcium, als auch Phosphat dabei teilweise in Lösung gehen. — Es sei jedoch besonders darauf hingewiesen, daß bei den erwähnten, verhältnismäßig langwierigen Abtrennungsverfahren der Vorteil der Konduktometrie als Schnellmethode ohnehin hinfällig wird und damit ihre Anwendung für die Praxis kaum empfohlen werden kann. —

Neben dem Ammoniak- und Phosphorsäuregehalt läßt sich aus derselben Titrationskurve unter Umständen auch noch die Acidität der vorgelegten Probe angeben. Zu diesem Zweck wird eine genau bekannte Säuremenge zugesetzt und aus dem Neutralisationsast der Säuregrad berechnet. Dieses Verfahren ist jedoch nicht sehr genau (Fehler von durchschnittlich $\pm$ 3%).

Experimentelles.

Bezüglich der verwendeten Meßvorrichtung sowie der Durchführungsmethode kann auf den betreffenden Abschnitt der erwähnten ersten Mitteilung verwiesen werden [diese Z. **128**, 476 (1948)]. Wie dort angegeben, ist bei allen mit Natronlauge durchgeführten Titrationen eine schnelle Einstellung der Leitfähigkeit zu beobachten, d. h. die Galvanometereinstellung blieb schon nach wenigen Sekunden konstant. In der Nähe des Äquivalenzpunktes ist eine kurze Wartezeit (½ bis höchstens 1 min) notwendig. In der Praxis ist jedoch hier die Bestimmung von mehreren Kurvenpunkten nicht erforderlich, da sie bei der Zeichnung der Geraden bzw. zur Festlegung des Schnittpunktes ohne Bedeutung sind. Die Dauer einer Titration beträgt dementsprechend — unter Verzicht auf eine größere Zahl von Punkten während des gebogenen Teiles der Kurve — 10—15 min für die Ammoniakbestimmung und 20—30 min für die gleichzeitige Ammoniak- und Phosphorsäurebestimmung.

Zusammenfassung.

Die gleichzeitige quantitative Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure durch eine einzige konduktometrische Titration mit Natronlauge ist nicht nur bei reinen Substanzen, sondern auch bei technischen Düngemittelproben, bzw. in Gegenwart gewisser Fremdsubstanzen möglich.

Von den im Handel üblichen Düngesalzen und Mischdüngern sind in Tab. 8 diejenigen zusammengestellt, die hinsichtlich ihres Ammoniak- und Phosphorsäuregehaltes nach der beschriebenen konduktometrischen Methode analysiert werden können. Die Tabelle erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. — Bezüglich der erreichten Genauigkeit sei noch einmal in Tab. 9 eine kurze Übersicht gegeben.

Tabelle 8. *Zusammenstellung einiger Düngesalze und Mischdünger.*

Technische Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung
** salzsaures Ammoniak	$(NH_4)Cl$
** schwefelsaures Ammoniak	$(NH_4)_2SO_4$
** Ammonsalpeter	$(NH_4)NO_3$
— Leunasalpeter	$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)NO_3$
— Kalkammon	$(NH_4)Cl + CaCO_3$
** Kalkammonsalpeter	$(NH_4)NO_3 + CaCO_3$
— Kaliammonsalpeter	$(NH_4)NO_3 + KCl$
** Ammonphosphat	$(NH_4)_2HPO_4$
* Leunaphos	$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$
— Nitrophoska	$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3$ $(NH_4)Cl + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3$ $(NH_4)NO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3 + KCl$
** Nitrophoska, kalkhaltig [1]	Nitrophoska + $CaCO_3$
* Hakaphos	$(NH_4)_2HPO_4 + KNO_3$ + Harnstoff

** In dieser Arbeit untersuchte technische Düngemittel.

* Aus reinen Substanzen zusammengestellte und in dieser Form analysierte Mischungen.

— In dieser Arbeit nicht untersuchte Düngemittel.

Tabelle 9. *Genauigkeit für den Ammoniak- und Phosphorsäuregehalt in technischen Düngemittelproben.*

Genauigkeit für den Ammoniakgehalt		
Ammoniumchlorid	±0,13%	(Tabelle 3)
Ammoniumsulfat	0,034%	(Tabelle 3)
Ammoniumnitrat	0,14%	(Tabelle 3)
Diammoniumphosphat	0,07%	(Tabelle 4)
Kalkammonsalpeter	0,14%	(Tabelle 6)
Nitrophoska, kalkhaltig	0,055%	(Tabelle 7)
„Leunaphos“	0,07%	(Tabelle 5)
„Hakaphos“	0,32%	(Tabelle 1)
Genauigkeit für den Phosphorsäuregehalt		
Diammoniumphosphat	0,075%	(Tabelle 4)
„Leunaphos“	0,17%	(Tabelle 5)
„Hakaphos“	0,145%	(Tabelle 1)

[1] Genaue Ergebnisse nur für den Ammoniakgehalt.

Professor Dr. Gerhard Jander, Greifswald, Soldtmannstr. 17.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Bergakademie Freiberg.

Über die Anreicherung von Molybdän aus verdünnter Lösung durch Adsorption.

Von
KONRAD KÜHN.

(Eingegangen am 20. Juni 1949.)

I. *Übersicht.* In der organischen Chemie dienen Adsorptionsmittel seit längerer Zeit bei präparativen Arbeiten zur Isolierung und Anreicherung von Stoffen aus stark verdünnten Lösungen. Auch in technischem Maßstab werden sie dort bereits zur Reindarstellung von Vitaminpräparaten und zur Reinigung von Mineralölen benutzt. Die anorganische Chemie dagegen hat erst in den letzten Jahren Nutzen aus der Anwendung von Adsorptionsmitteln gezogen. Dabei erstrecken sich die bisherigen Untersuchungen auf rein analytische Probleme[1].

Die vorliegende Untersuchung soll einen weiteren Beitrag zur Frage der Anwendung von Adsorptionsmitteln in der anorganischen Chemie bilden. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß Aluminiumoxyd Molybdän aus verdünnten Lösungen sehr weitgehend adsorbiert. Dies kann für die präparative Molybdängewinnung von Nutzen sein. In weiteren Versuchen soll geprüft werden, inwieweit sich das Verfahren zur analytischen Molybdänbestimmung eignet.

II. *Allgemeines über die Adsorption aus Lösungen.* Bei der Adsorption gelöster Stoffe sind zwei verschiedene Vorgänge zu unterscheiden.

a) Echte Adsorption oder Additionsadsorption. Sie wird beobachtet bei homöopolaren Verbindungen. Der gelöste Stoff wird in diesem Falle an der Oberfläche des Adsorptionsmittels gebunden, ohne daß gleichzeitig ein anderer Stoff in das Lösungsmittel übergeht. Der Vorgang wird wohl am besten verständlich, wenn man die Bildung von Molekülverbindungen zwischen adsorbierter Substanz und bestimmten Stellen an der Oberfläche des Adsorbens, den sogenannten „aktiven Zentren", annimmt[2].

b) Austauschadsorption. Sie ist auf ionisierte Stoffe beschränkt. Es wird nicht wie im ersten Falle die ganze Verbindung aus der Lösung adsorbiert, sondern nur ihr Kation oder Anion. Dafür tritt ein Ion gleicher Ladung aus dem Adsorptionsmittel in die Lösung über. Die

[1] Vgl. SCHWAB, G.-M.: Chromatographische Methoden in der anorganischen Chemie in: „Phys. Meth. d. analyt. Chemie", Teil III, S. 60ff., Leipzig 1939; HESSE, G.: Adsorptionsmethoden im chem. Laboratorium, S. 107ff., Berlin 1943.

[2] WEITZ, E. u. Mitarb.: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1740, 2099 (1939); Z. Elektrochem. **46**, 22 (1940); **47**, 65 (1941).

Austauschadsorption stellt somit einen stöchiometrischen Vorgang dar. Der Natur der chemischen Stoffe nach ist zu erwarten, daß in sehr vielen Fällen beide Arten von Adsorption zusammen auftreten und sich überdecken werden. Als Adsorptionsmittel für ionisierte Substanzen kommen demnach nur Stoffe mit austauschfähigen Ionen gleicher Ladung in Frage. Für Kationenadsorptionen muß ein schwach haftendes Kation, für Anionenadsorption ein schwach haftendes Anion als verdrängbarer Bestandteil des Adsorptionsmittels vorhanden sein. In der anorganischen Adsorptionsanalyse hat sich besonders Aluminiumoxyd bewährt. Es ist infolge seiner amphoteren Eigenschaften sowohl für Kationen- als auch für Anionenadsorption verwendbar.

III. *Untersuchungen über das Verhalten von Molybdän bei der Adsorption an Aluminiumoxyd.* Es sei vorweggenommen, daß die Adsorption von Molybdän mit den verschiedenen bekannten Adsorptionsmitteln vorgenommen wurde, wobei vergleichsweise das Aluminiumoxyd pro Gewichtseinheit die größte Menge Molybdän zu adsorbieren vermochte.

Durch die Untersuchungen von Schwab und Mitarbeitern[1] ist die Reihenfolge der wichtigsten an Aluminiumoxyd adsorbierbaren Kationen und Anionen festgelegt. Für die eigenen Untersuchungen war es zunächst wichtig, festzustellen, welchen Platz das Molybdän auf einer Aluminiumsäule beim Vorhandensein anderer adsorbierbarer Ionen einnehmen würde. Molybdän liegt in seinen häufigsten Verbindungen 6wertig vor. Im Rahmen der vorliegenden Aufgabe interessierte nur das Verhalten dieses Anions, da bei der Aufarbeitung von Stoffen, die Molybdän nur in sehr geringen Mengen enthalten (z. B. verbrauchte Katalysatormassen), in fast allen Fällen durch Abrösten und Auslaugen der dabei erhaltenen Oxydgemische mit alkalischen Lösungen die Molybdate gewonnen werden.

Versuchsmethodik. Als Adsorptionsmittel für die Molybdat-Ionen diente Aluminiumoxyd zur chromatographischen Analyse nach Brockmann (Präparat Merck). Es wird in Glasröhren von 30 cm Länge und 2 cm Durchmesser gefüllt. Diese Röhren sind unten mit einer Schicht Watte verschlossen und stehen in Glasfrittetiegeln G 03. Die Aluminiumoxydsäule ist 25 cm hoch, ihr Schüttvolumen etwa 80 ml, das Gewicht 83—85 g. Das Adsorptionsmittel wird direkt in die Röhre durch einen Einfülltrichter eingeschüttet. Dabei wird mit der Wasserstrahlpumpe schwach angesaugt und mit einem Holzstab leicht gegen das Rohr geklopft, damit die Füllung ohne Bildung von Hohlräumen erfolgt. Die trocken eingefüllte Säule wird dann mit Wasser durchfeuchtet. Man gießt hierzu in den freigelassenen oberen Rohrteil von 5—6 cm

[1] Schwab, G.-M., u. K. Jockers: Naturwiss. **25**, 44 (1937).

die Flüssigkeit ein. Ehe alles Wasser eingezogen ist, wird die Lösung der Substanz in den Trichter aufgegeben. Bei dieser Arbeitsweise fängt die über der Säule stehende Flüssigkeit die Tropfen auf und verhindert die Bildung eines Kraters und ungleichmäßiges Einziehen der Lösung. Während des Versuches darf die Säule nicht trocken werden, da sich sonst Risse bilden können. Die Lösung filtriert ohne Anwendung von Unterdruck sehr langsam. Es wird deshalb an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen.

Das Aluminiumoxyd ist zunächst für Anionenadsorption ungeeignet, da es nur ein verdrängbares Kation enthält. Es kann jedoch durch Säurebehandlung umgestimmt werden. Die „aktiven Stellen", die vorher durch Na — O — Al = gebildet wurden, werden dadurch in die Form Anion — Al = übergeführt[1]. Man gießt zu diesem Zwecke durch die gewöhnliche Adsorptionssäule etwa das Doppelte des Schüttvolumens an Normalsäure durch und wäscht mit der gleichen Menge Wasser nach. Zu beachten ist bei der Adsorption von Anionen, daß der schwach saure Charakter der Säule durch die zu filtrierende Lösung nicht verändert werden darf. Schon durch schwach alkalische Lösungen wird die Rückbildung der Säule zum Kationen austauschenden Adsorbens bewirkt. Die aufzugebenden Lösungen müssen also sauer oder neutral sein. Aus diesen Erscheinungen erklärt sich auch die starke p_H-Abhängigkeit der Austauschadsorption, die sie charakteristisch von der echten Adsorption unterscheidet. Gleichzeitig ist dadurch die Möglichkeit zum Auswaschen des adsorbierten Anions von der Säule gegeben. Man braucht nur mit schwach alkalihaltigem Wasser zu behandeln; die Hydroxyl-Ionen verdrängen dann sämtliche Anionen. Für die Anionen ist nun, wie bereits erwähnt, eine ganz bestimmte Reihenfolge bekannt, nach der sie sich gegenseitig aus dem Adsorpt verdrängen. Es ist demnach festzustellen:

1. Welche Stelle besetzt das Molybdat-Ion gegenüber anderen adsorbierbaren Anionen auf einer Aluminiumoxydsäule und welche Mineralsäure ist demnach zur Vorbehandlung des Aluminiumoxydes geeignet, um dem Molybdat-Ion ein permutierendes Anion zu liefern.

2. Welche Menge des Anions kann durch das Molybdat-Ion ersetzt werden.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen gliedern sich infolgedessen in einen qualitativen und einen quantitativen Teil.

Versuchsergebnisse.

a) Qualitative Untersuchungen. Es werden Natriummolybdatlösungen bestimmten Gehaltes über verschieden vorbehandelte Aluminiumoxydsäulen gegeben. Die Vorbehandlung erfolgt mit n Überchlorsäure,

[1] SCHWAB, G.-M.: Fußnote 1, S. 67/68.

Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Filtrat wird qualitativ mit Kaliumferrocyanid auf Molybdän geprüft. Die Xanthogenatprobe ist zu empfindlich. Bei den quantitativen Untersuchungen wird gezeigt werden, daß stets eine ganz geringe Menge Mo durch die Säule filtriert; sie gibt mit Xanthogenat bereits die bekannte Farbreaktion.

0,1%ige Natriummolybdat-Lösung. 1 g MoO_3 wird in verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa p_H 3 angesäuert.

Von der Normalsäure werden jeweils 200 ml durch die Säule gegeben und in 8 min durchgezogen. Gewaschen wird mit der gleichen Menge Wasser. Von der Natriummolybdatlösung werden je 100 ml in der gleichen Zeit über die Säule gegeben. Mit etwa 10 ml des Filtrats wird die Kaliumferrocyanidprobe auf Mo vorgenommen.

Die Versuche ergaben, daß Molybdat-Ion auf den mit n Perchlorsäure n Salpetersäure, n Salzsäure oder n Schwefelsäure vorbehandelten Säulen adsorbiert wird. In den Filtraten Nr. 1—6 fiel die Molybdänprobe stets negativ aus, in den Filtraten Nr. 7 war sie positiv. Molybdat-Ion vermag also ClO_4'-, NO_3'-, Cl'- und SO_4''-Ion zu verdrängen. Aus der charakteristischen Reihenfolge der adsorbierten Anionen ergibt sich nun, daß die Bindungsfestigkeit an Aluminiumoxyd über SO_4'', Cl', NO_3' zum ClO_4' abnimmt. Jedes der voranstehenden Ionen vermag das nachfolgende von der Säule zu verdrängen. Da die MoO_4''-Ionen selbst auf der schwefelsauren Säule Platz nehmen, ist, wie die Versuche zeigen, der Beweis erbracht, daß sie in der Anionenreihe vor dem SO_4'' stehen. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit bei der Auswahl der zum Ansäurern von Molybdatlösungen zu verwendenden Säure. Man sieht, daß die vorstehenden Säuren alle geeignet sind. Praktisch wird man H_2SO_4 oder HCl wählen.

Gleichzeitig erkennt man, daß durch die Filtration eine Reinigung der Molybdatlösung erzielt wird. Gibt man etwa auf eine schwefelsaure Säule eine mit HCl angesäuerte Natrium-Molybdatlösung, die außerdem noch SO_4'' durch den Laugeprozeß enthält, so wandern die Cl'-Ionen durch die Säule. Die SO_4''-Ionen finden ebenfalls keinen Platz auf der Säule, da sie durch die Vorbehandlung schon mit SO_4'' besetzt ist. Diese letzteren SO_4''-Ionen werden dann bei der Filtration durch die MoO_4''-Ionen verdrängt. Man kann diese Vorgänge im einzelnen leicht sichtbar machen, indem man etwa eine mit HCl angesäuerte Natrium-Molybdatlösung auf eine schwefelsaure Säule gibt. Im Filtrat erscheinen dann nacheinander Cl' und SO_4''. Sobald nachweisbare Mengen an Mo auftreten, nimmt die Stärke der SO_4''-Reaktion sofort ab.

b) Quantitative Untersuchungen.

Die Säule wird mit n Schwefelsäure vorbehandelt. Dann werden nacheinander je 100 ml einer schwach schwefelsauren Lösung ($p_H \sim 3$) von Natriummolybdat aufgegeben und innerhalb 30 min durchgesaugt. Das Filtrat wird qualitativ auf Mo

geprüft. Beim Auftreten merklicher Mengen Mo wird die Filtration abgebrochen und das Mo von der Säule mit möglichst wenig alkalihaltigem Wasser heruntergelöst.

Die Bestimmung des Molybdäns erfolgte in allen Fällen maßanalytisch durch die Titration der Mo(III)-Verbindung mit Permanganat nach TH. DÖRING[1].

Zur Orientierung diente:

Versuch I.

Gehalt der Lösung: 0,1% Mo; aufgegeben je 100 ml = 100 mg Mo.

Filtrat Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gefunden mg Mo	—	9,2	9,2	9,0	8,7	9,3	9,4	9,0	9,1	7,1
Filtrat Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18		
Gefunden mg Mo	7,0	6,0	7,1	9,1	16,5	37,6	48,6	67,0		

Bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse ist zu beachten, daß die auf die Säule gegebene Lösung mit einer gewissen Verzögerung im Filtrat erscheint. Bei Versuchsbeginn ist die Säule mit Wasser gefüllt. Die ersten Anteile der aufgegebenen Lösung erscheinen im Filtrat nach Ablauf von 60—70 ml.

Von den Filtraten werden jeweils 100 ml getrennt aufgefangen und quantitativ auf Mo untersucht. Dabei ergibt sich, daß von den aufgegebenen 100 mg jedesmal 7—9 mg durch die Säule laufen. Die Hauptmenge des Mo wird adsorbiert, bis die Säule gesättigt ist (nach Filtrat 14). Dann steigt die durchlaufende Mo-Menge schnell an. Bei 18 Filtrationen von je 100 ml Natrium-Molybdatlösung sind in den Filtraten 0,279 g Mo enthalten. In der Gesamtmenge waren vorhanden 1,800 g Mo. Mithin wurden auf der Säule adsorbiert 1,521 g Mo. Zum Unterschied gegen die qualitativen Untersuchungen ergibt sich eine größere Beladung der Säule. Während dort schon bei Filtrat Nr. 7 merkliche Mengen Mo auftreten, ist hier erst bei der 14. Aufgabe die Sättigungsgrenze erreicht. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß jetzt größere Durchlaufzeiten gewählt wurden (30 min für 100 ml Lösung gegenüber 8 min bei den qualitativen Untersuchungen). Die Menge des adsorbierten Anteils hängt also in starkem Maße von der Filtrationsgeschwindigkeit ab.

Wesentlich ist nun die Frage nach der Anreicherung des Molybdäns beim Herunterwaschen von der Säule. Oben wurde ausgeführt, daß das Auswaschen von Anionen mit schwach alkalihaltigem Wasser zu erfolgen hat. Die Hydroxyl-Ionen verdrängen sämtliche auf einer Säule adsorbierten Anionen. Zum Auswaschen wurden zunächst

100 ml 10%ige NH_4OH-Lösung

verwendet. Das Molybdän läßt sich damit nahezu quantitativ auswaschen. Bei einer Durchlaufzeit von 30 min zeigte das Filtrat einen Mo-Gehalt

[1] Diese Z. 82, 193 (1930).

von 1,508 g. Durch diese Behandlung erzielt man mithin eine *etwa 15fache Anreicherung des Molybdäns* gegenüber der Ausgangslösung.

Wie später gezeigt werden konnte, ist das Ablösen der Molybdat-Ionen auch mit wesentlich verdünnterem Ammoniak möglich. Dabei geht nur sehr wenig Al von der Säule mit in Lösung, während bei Anwendung vorstehender Lösung größere Mengen nachweisbar sind. Bemerkenswert ist noch, daß die nach Behandlung mit Waschflüssigkeit auf der Säule verbleibenden geringen Mo-Mengen direkt mit Wasser von der Säule heruntergewaschen werden können. Der Grund liegt darin, daß nach der Umstimmung der Säule keine Anionenadsorption mehr möglich ist.

Als günstiger Umstand ergibt sich bei Anwendung von Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel für Anionen, daß es nach dem Auswaschen mit Ammoniak ohne weiteres wieder durch Säurebehandlung gebraucht werden kann.

Eine noch stärkere Anreicherung des Molybdäns in der ammoniakalischen Waschflüssigkeit läßt sich erzielen, wenn man die zum Ablösen verwendete Ammoniaklösung wiederholt auf mit Molybdän beladene Säulen gibt. Für Versuchszwecke wurde dabei von neutralen Natrium-Molybdatlösungen ausgegangen, die mit Ammoniak bis zu einem Gehalt von 1% an letzteren gebracht wurden.

Versuch II.

Beladung und Auswaschen der Säulen erfolgt wie bei Versuch I angegeben; die Abmessungen der Säulen sind ebenfalls die dort angegebenen.

Waschflüssigkeit: 100 ml 1%ige Ammoniaklösung mit einem Gehalt von 0,622 g Mo.
Beladung der Säule: 0,700 g Mo.
Nach Durchwaschen mit Waschflüssigkeit
Mo im Filtrat: 1,270 g.

Versuch III.

Waschflüssigkeit: 100 ml 1%ige Ammoniaklösung mit einem Gehalt von 1,500 g Mo.
Beladung der Säule: 1,502 g Mo.
Nach Durchwaschen mit Waschflüssigkeit
Mo im Filtrat: 2,750 g.
Nach Wiederholung des Durchwaschens
Mo im Filtrat: 2,940 g.

Diese Zahlen veranschaulichen deutlich den Anreicherungseffekt bei Verwendung Mo-haltiger Waschflüssigkeit.

In weiteren Versuchsreihen wurden nun systematisch alle Einflüsse studiert, welche für die Adsorbierbarkeit des Molybdat-Ions von Bedeutung sind. Es ergibt sich, daß der *Einfluß des* p_H-*Wertes* der Ausgangslösung sehr groß ist. Nach der Theorie des Adsorptionsvorganges bei Austauschadsorption wird man eine lineare Abhängigkeit zwischen

adsorbierter Menge eines Ions und dem p_H-Wert der Ionenlösung — wenigstens in Nähe des Neutralpunktes, und zwar bei Kationenadsorption nach dem alkalischen Gebiet zu und bei Anionenadsorption nach dem sauren Gebiet zu — erwarten.

Auch die *Durchlaufgeschwindigkeit* ist von entscheidender Bedeutung. Bei *Gegenwart anderer Anionen* als der SO_4''-Ionen treten gleichfalls Verschiebungen in den quantitativen Verhältnissen auf, und schließlich ist festzustellen, daß *bei wiederholtem Regenerieren* der Säulen eine geringe Abnahme des Adsorptionsvermögens eintritt. Folgende Versuchsergebnisse waren dabei für die Festlegung endgültiger Versuchsbedingungen maßgebend.

1. Der günstigste p_H-Bereich für die Adsorption von Molybdat aus Na_2SO_4-haltigen Lösungen — erhalten durch Ansäuren der alkalischen Mo-Lösung mit H_2SO_4 — liegt zwischen 4 und 6. Bei niedrigerem p_H sinkt die Adsorbierbarkeit außerordentlich. Die Ursache für die mit der obigen Theorie in Widerspruch stehenden Erscheinung ist noch nicht gefunden. Es wird vermutet, daß die Frage des Existenzgebietes des MoO_4'' von Bedeutung ist. In einer weiteren Arbeit wird versucht, Aufklärung hierüber zu erhalten.

2. Die Durchlaufzeit läßt sich bei Verwendung der Wasserstrahlpumpe nicht genau reproduzieren. Es wird deshalb eine Apparatur verwendet, die es gestattet, bei gleichbleibendem Unterdruck zu arbeiten. Die Filtriertöpfe werden zu diesem Zwecke mit 10-Liter-Flaschen verbunden, in welchen ein nahezu konstanter Unterdruck gehalten wird.

3. Bei Ermittlung des Einflusses von Fremd-Anionen in den Molybdatlösungen auf den Adsorptionsvorgang zeigt es sich, daß nicht die Menge, sondern die Art der Anionen entscheidend ist. Es wird im Zusammenhange mit den noch erforderlichen Untersuchungen über die Ursache der abnormen p_H-Abhängigkeit der Molybdatadsorption über diese Ergebnisse berichtet werden. Bei sämtlichen Versuchen enthielten die Molybdatlösungen bisher etwa 5 g Na_2SO_4/l nach dem Ansäuren der alkalischen Molybdatlösungen mit H_2SO_4 bis $p_H \sim 3$. Das SO_4''-Ion wird auf der Säule nicht adsorbiert, da es von dem MoO_4''-Ion verdrängt wird. An diesen Erscheinungen ändert sich auch nichts, wenn man zu höheren Sulfatgehalten übergeht. Mit höherem Sulfatgehalt zu rechnen ist bei den praktisch vorkommenden Lösungen, die durch Auslaugen von Mohaltigen Rückständen mit Alkalien erhalten werden. Als Anhaltspunkt kann dienen, daß in solchen Lösungen mit etwa 40 g Na_2SO_4/l neben 1 g MoO_3 zu rechnen ist (z. B. verbrauchte Katalysatormassen). Entscheidend ist, wie sich die Konzentrationsverhältnisse nach der Adsorption verschieben, da neben der Anreicherung des Molybdäns eine weitgehende Reinigung erwünscht ist.

Einzelheiten sind aus den folgenden Versuchszahlen zu ersehen.

Versuchseinzelheiten. Die *Aluminiumoxydsäulen* haben die früher mitgeteilten Abmessungen. Die Molybdatlösung mit 1 g MoO_3 und 40 g Na_2SO_4/l wird in Anteilen zu je 100 ml durchgesaugt; der Mo- und SO_4-Gehalt wird im Filtrat bestimmt. Bei einigen orientierenden Versuchen wird eine Lösung mit 5 g MoO_3 und 40 g Na_2SO_4/l mitverwendet, um eine schnellere Sättigung der Säule an Mo zu erreichen. Die Mo-Bestimmung wird bei kleinen Gehalten photometrisch mit Tannin[1], bei größeren Gehalten maßanalytisch durchgeführt. Die Gehalte der Lösungen werden im folgenden in mg MoO_3/ml und mg Na_2SO_4/ml angegeben. Die p_H-Werte der Lösungen sind mit der Glaselektrode gemessen.

Versuch IV.

Säule II: 85 g Al_2O_3, bereits 3mal verwendet und regeneriert. Vorbehandelt mit 200 ml n Schwefelsäure, gewaschen mit H_2O.

Ausgangslösung 1: 0,990 mg MoO_3/ml p_H:5,24.
40,2 mg Na_2SO_4/ml

Ausgangslösung 2: 4,89 mg MoO_3/ml p_H:5,31.
40,1 mg Na_2SO_4/ml

Filtriergeschwindigkeit = 200 ml/Std, Unterdruck 300 mm Hg.

	angewandt			Lösung 1		
Filtrat Nr.	1	2	3	4	5	6
mg MoO_3/ml	0,001	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
mg Na_2SO_4/ml	15,2	39,4	40,9	41,2	41,5	41,7
p_H des Filtrates	4,1	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7

	Lösung 1		Lösung 2	Lösung 1		
Filtrat Nr.	7	8	9	10	11	12
mg MoO_3/ml	< 0,0005	< 0,0005	0,002	0,039	0,57	1,15
mg Na_2SO_4/ml	41,5	41,3	42,1	42,1	42,1	41,1
p_H des Filtrats	4,8	4,8	4,6	4,8	5,9	6,3

	Lösung 1			Auswaschen mit H_2O	
Filtrat Nr.	13	14	15	16	17
mg MoO_3/ml	0,73	0,76	0,80	0,76	0,001
mg Na_2SO_4/ml	41,1	41,3	41,5	—	—
p_H des Filtrates	5,8	6,0	6,1	5,9	

Die MoO_3-Gehalte in den Filtraten 1—8 liegen unter 0,001 mg/ml. Das bedeutet praktisch völlige Adsorption des Mo. Die Na_2SO_4-Gehalte sind dagegen, von den beiden ersten Filtraten abgesehen, größer als in

[1] Vgl. Gmelins Handbuch, 8. Aufl., Berlin 1935, S. 83; O. Steiner: diese Z. **81**, 390 (1930). Die hier angegebene Arbeitsweise wurde etwas abgeändert unter Berücksichtigung des hohen Natriumsulfatgehaltes der Lösungen. Photometriert wurde mit dem „Weka-Photozellen-Colorimeter" von Havemann. Die von O. Dammer, Handbuch der anorgan. Chem. III, S. 599 (1893), angegebene Empfindlichkeit von 1:400000 wurde nicht erreicht, dagegen die von O. Steiner, a. a. O., ermittelte weit überschritten. In 50 ml Gesamtlösung ließen sich 0,0005 mg Mo noch deutlich nachweisen.

der Ausgangslösung. Die Säule gibt also Sulfat an die Lösung ab. Bei Nr. 9 wurde die konzentrierte Mo-Lösung 2 angewandt. Dadurch kommt es fast zur Sättigung der Säule.

Bei diesem Versuch wurde auch der p_H-Wert der Filtrate verfolgt. Die Filtrate sind zunächst saurer als die aufgegebene Lösung. Sobald aber im Filtrat größere Mengen Mo erscheinen, geht der p_H-Wert über den der Ausgangslösung. Die erste Erscheinung ist offenbar durch die Vorbehandlung der Säule mit Schwefelsäure zu erklären. Die zweite dürfte die Folge einer Polymerisation sein, die an dem filtrierten Molybdat zu beobachten ist. Diese Polymerisation verläuft unter Säureverbrauch. Will man nämlich diese durchgegebenen Mo-Lösungen photometrieren, so muß die Polymerisation zunächst durch Zugabe von Alkali rückgängig gemacht werden.

Ablösen des Molybdates mit Ammoniak. Angewandt 100 ml Ammoniak (2%). Das erste Filtrat wird noch einmal aufgegeben. Dann wird mit je 100 ml H_2O nachgewaschen.

Filtrat Nr.	1	2	3
mg MoO_3/ml	3,22	8,50	0,08
mg Na_2SO_4/ml	1,37	5,7	—

In den Filtraten 1 und 2 ist das Molybdän stark angereichert, während der Na_2SO_4-Gehalt weit unter dem der Ausgangslösung liegt. Über noch stärkere Anreicherung vergleiche weiter unten.

Mo-Bilanz:		
	Von der Säule adsorbiert:	1394 mg MoO_3
	Mit NH_4OH abgelöst:	1180 mg MoO_3
	Bei Nachbehandlung m. H_2SO_4 abgegeben	134 mg MoO_3
	Insgesamt wiedergewonnen:	1314 mg MoO_3

Das restliche, nicht erfaßte MoO_3 (80 mg) bedeutet insofern keinen Verlust, als nach dem Ablösen mit Ammoniaklösung mit größeren Wassermengen gewaschen wird, ohne daß dabei das Mo bestimmt wurde. Spätere Versuche zeigten, daß bei diesem Waschen immer noch Mo abgegeben wird. Das längere Waschen würde bei technischen Versuchen entbehrlich sein, so daß das auf der Säule verbleibende Mo bei einer nachfolgenden Beladung miterfaßt wird (vgl. dazu Versuch V).

Versuch V.

Bei diesem Versuch wurde nur eine Mo-Lösung verwendet.

Säule I: 83 g Aluminiumoxyd, 4mal verwendet und regeneriert, vorbehandelt mit 200 ml n Schwefelsäure, gewaschen mit H_2O.

Ausgangslösung: 0,990 mg MoO_3/ml p_H:5,24.
40,5 mg Na_2SO_4/ml

Filtriergeschwindigkeit = 200 ml/Std, Unterdruck 450 mm Hg.

Filtrat Nr.	1	2	3	4	5	6
mg MoO_3/ml	0,001	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
mg Na_2SO_4/ml	15,0	38,9	41,0	41,3	41,6	41,8
p_H des Filtrates	3,8	3,8	3,9	3,9	4,0	4,2

Filtrat Nr.	7	8	9	10	11	12
mg MoO_3/ml	0,001	0,001	0,0005	0,029	0,097	0,33
mg Na_2SO_4/ml	42,2	41,9	41,1	41,2	41,2	41,0
p_H des Filtrates	4,2	4,2	4,3	4,3	4,6	5,3

				H_2O-Wäsche	
Filtrat Nr.	13	14	15	16	17
mg MoO_3/ml	0,79	0,83	0,86	0,84	0,005
mg Na_2SO_4/ml	41,1	40,9	40,6	31,9	—
p_H des Filtrates	5,4	5,7	5,8	6,0	5,2

Ablösen des MoO_3 mit Ammoniak.

Arbeitsweise wie bei Versuch IV.

Filtrat Nr.	1	2	3
mg MoO_3/ml	2,0	10,3	0,27
mg Na_2SO_4/ml	0,90	8,5	—

Mo-Bilanz: Von der Säule adsorbiert: 1108 mg MoO_3
Mit Ammoniak abgelöst: 1257 mg MoO_3.

Hier wurde mehr Mo abgelöst als die Säule aufgenommen hatte. Der Überschuß rührt vom vorangegangenen Versuch her, bei dem nach der Ammoniakbehandlung nur zweimal mit Wasser gewaschen wurde Über eine genaue Mo-Bilanz mit neuer Säule vergleiche Versuch VI.

Versuch VI.

Bei diesem Versuch wurde das Ablösen des Mo mit Ammoniak abgeändert. Das Filtrat wurde nicht mehr in Anteilen von je 100 ml, sondern in kleineren Teilen aufgefangen, um die Hauptmenge des abgelösten Mo in möglichst konzentrierter Lösung zu gewinnen.

Säule III: Neue Aluminiumoxydfüllung (87 g), Höhe der Säule: 260 mm, Schüttvolum: 80 cm³.

Ausgangslösung: 0,992 mg MoO_3/ml p_H: 5,36.
40,30 mg Na_2SO_4/ml

Filtriergeschwindigkeit = 200 ml/Std, Unterdruck = 300 mm Hg.

Filtrat Nr.	1	2	3	4	5	6
mg MoO_3/ml	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
mg Na_2SO_4/ml	13,2	40,8	41,4	41,5	41,6	41,6

Filtrat Nr.	7	8	9	10	11	12
mg MoO_3/ml	< 0,0005	0,0005	0,001	0,12	0,50	0,76
mg Na_2SO_4/ml	41,3	41,3	41,5	41,2	40,9	40,8

				H_2O-Wäsche			
Filtrat Nr.	13	14	15	16	17	18	19
mg MoO_3/ml	0,85	0,92	0,72	0,002	0,001	0,001	0,001
mg Na_2SO_4/ml	40,5	40,5	30,2				

Ablösen des MoO_3 mit Ammoniak

angewandt 100 ml Ammoniak (2%), dann mit Wasser nachgewaschen.

Filtrat Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
ml Filtrat	39,8	20,8	20,8	20,5	20,5	20,2	20,5	20,9
mg MoO_3/ml	0,012	0,002	0,34	30,7	13,3	0,70	0,38	0,13
mg Na_2SO_4/ml	0,09	0	20,1	30,9	0,16	0	0	0

Filtrat Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
ml Filtrat	21,7	24,3	70	99	99	100	93	91
mg MoO_3/ml	0,14	0,11	0,12	0,14	0,048	0,018	0,12	0,01

Das Mo ist überwiegend in Filtrat 4 und 5 angereichert. In 4 hat es die 30fache Konzentration wie in der Ausgangslösung. Beim Auswaschen mit Wasser ist noch lange Mo im Filtrat. Bei Nr. 9, 10 und 11 wurde die Filtration für etwa je 1 Std unterbrochen, so daß diese Lösungen vor dem Ablaufen länger in der Säule standen. Dadurch steigt die Mo-Menge wieder etwas an. Bei Nr. 15 wurde noch einmal Ammoniak aufgegeben. Bei Übertragung in die Praxis würde man das längere Auswaschen unterlassen, die Mo-Reste mit in den nächsten Versuch hereinnehmen und sie zum Teil beim Umstimmen der Säule mit Schwefelsäure gewinnen.

H_2SO_4-Behandlung für den nächsten Versuch.
Angewandt 200 ml n Schwefelsäure.
Dabei wurde abgelöst: 3,0 mg MoO_3.

Mo-Bilanz:

Von der Säule adsorbiert:	1003 mg MoO_3
Mit Ammoniak abgelöst:	982 mg MoO_3
Beim Nachwaschen mit H_2O abgelöst:	3 mg MoO_3
Beim Umstimmen mit H_2SO_4 abgelöst:	3 mg MoO_3
Insgesamt wieder erfaßt:	988 mg MoO_3 = 98,3%

Bei der Beurteilung dieser Bilanz ist zu berücksichtigen, daß die darin auftretenden Mo-Mengen durch Summierung zahlreicher Einzelwerte erhalten wurden, wodurch die Analysenfehler vervielfacht werden können.

Beim Ablösen des Mo mit Ammoniak erscheint das Sulfat etwas vor dem Molybdat (Filtrat 3—5). Das ist zu erwarten, weil Molybdat stärker auf der Säule gebunden ist. Durch feinere Unterteilung der Filtrate ist mit diesem Effekt eine noch weitergehende Trennung des Molybdates vom Sulfat zu erzielen (vgl. Versuch VII).

Wie bereits früher berichtet, lösen auch ammoniakalische Ammonium- oder Natrium-Molybdatlösungen das Mo von der Säule ab. Ein ergänzender Versuch zeigte neuerdings, daß z. B. Lösungen mit 5% MoO_3 das Molybdän von der Säule ebenso glatt ablösen wie Ammoniak. Man kann dadurch also zu sehr konzentrierten Molybdatlösungen kommen.

Versuch VII.

Bei diesem Versuch, der in gekürzter Form wiedergegeben wird, ist beim Ablösen mit Ammoniak noch weiter unterteilt, um in einem Arbeitsgang möglichst konzentrierte Molybdatlösungen, wenn auch in kleiner Menge, zu erhalten.

Säule III, beladen mit 836 mg MoO_3.

Ausgangslösung: 0,977 mg MoO_3/ml; 40,64 mg Na_2SO_4/ml.

Zum *Ablösen* angewandt: 200 ml Ammoniaklösung (2%), gewaschen mit H_2O.

Filtrat Nr.	1	2	3	4	5	6
ml Filtrat	48,1	20,6	10,5	10,5	10,0	10,2
mg MoO_3/ml	0,0005	0,006	0,49	6,42	35,8	28,4
mg Na_2SO_4/ml		0,68	37,9	54,2	22,1	2,11

Filtrat Nr.	7	8	9	10	11	12
ml Filtrat	9,9	10,2	10,2	21,2	21,7	51,4
mg MoO_3/ml	3,11	1,40	0,93	0,52	0,31	0,19
mg Na_2SO_4/ml	1,73	0,72	0,35	0,18	0,13	0,067

Filtrat Nr.	13	14	15	16	17	18
ml Filtrat	56,1	100,0	102	99	98	100
mg MoO_3/ml	0,10	0,06	0,03	0,02	0,01	0,01
mg Na_2SO_4/ml						

Filtrat Nr.	19	20	21
ml Filtrat	100	99	100
mg MoO_3/ml	0,007	0,004	0,002
mg Na_2SO_4/ml			

Abgelöst: 819 mg MoO_3.

Die Zahlen geben ein deutliches Bild vom Verlauf des Waschens mit Ammoniak. Die Hauptmenge des Na_2SO_4 erscheint in den Filtraten 3—5 mit Maximum bei 4. Das Molybdän erscheint überwiegend in den Filtraten 4—6, Maximum bei 5. In Filtrat 5 ist das Molybdän gegenüber der Ausgangslösung auf das 35fache angereichert, während der Na_2SO_4-Gehalt auf die Hälfte gesunken ist. Es ist klar, daß sich dieser Effekt durch Wiederholung erheblich steigern läßt. Beim Ablösen mit Ammoniak erhält man nach einiger Zeit trübe Filtrate durch ausgewaschenes Al_2O_3, besonders bei Verwendung von frischem Al_2O_3. Im Versuch VII tritt die Trübung von Filtrat 8 an auf, also erst nach dem Ablösen des meisten Molybdäns. Für die Aufarbeitung der Filtrate ist die Trübung belanglos; denn die Lösungen klären sich nach einigem Stehen durch Absetzen gut.

IV. *Zusammenfassung.* Der Vorgang der Adsorption von MoO_4'' an Alumuniumoxyd wird qualitativ und quantitativ untersucht.

Es wird *qualitativ* festgestellt, daß das MoO_4''-Ion in der charakteristischen Reihenfolge der Anionen

$$SO_4'', Cl', NO_3', ClO_4'$$

vor dem SO_4'' steht und die nachfolgenden Anionen von der Säule verdrängt. Daraus ergibt sich, daß die zur Anionenadsorption erforderliche Säurebehandlung des Aluminiumoxydes mit jeder der in dieser Reihe mit ihrem Anion vertretenen Säure vorgenommen werden kann. Bei den aufgeführten Versuchen diente n Schwefelsäure diesem Zweck.

Durch *quantitative* Untersuchungen wird gezeigt, daß sich Mo aus stark verdünnten, schwefelsauren Molybdatlösungen durch den Filtrationsprozeß und nachfolgendes Auswaschen mit verdünnter Ammoniaklösung sehr stark anreichern läßt. Bei geeigneter Arbeitsweise wird gleichzeitig eine weitgehende Trennung des Molybdäns von Na_2SO_4, das durch Ansäuern der Molybdatlaugen mit Schwefelsäure in beträchtlicher Menge entsteht, bewirkt.

Es wird der geeignete p_H-Wert für die Mo-Adsorption festgelegt. Er erstreckt sich zwischen 4 und 6. Im günstigsten p_H-Bereich zwischen 5,0 und 5,5 wird das Molybdän praktisch vollständig adsorbiert. Beim Ablösen des Molybdäns mit verdünnter Ammoniaklösung lassen sich 90—95% ohne weiteres in Form einer konzentrierten Ammonium-Molybdatlösung gewinnen.

Bei Übertragung des Verfahrens in die Praxis könnte man sehr gut durch geeignete Kombination von mehreren Aluminiumoxydsäulen eine völlige Sättigung der Säulen erreichen und außerdem durch zweckmäßiges Leiten des Ablösevorganges Mo-Verluste nahezu vollkommen ausschließen.

Nach diesen Erfahrungen erscheint es aussichtsreich, diese Methode auch für andere anorganisch-präparative oder analytische Aufgaben heranzuziehen.

Dr. KONRAD KÜHN, vorm. Dozent an der Bergakademie Freiberg (Sachs.), Hannover, Rückertstraße 14/IV.

Aus der Abteilung für spez. analyt. Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.

18. Mitteilung.

Über die Fällung des Rheniums als Sulfid durch Natriumthiosulfat.

Von

WILHELM GEILMANN und HELMUT BODE.

(Eingegangen am 26. Juli 1949.)

Bereits 1931 wiesen BRISCOE und Mitarbeiter[1] auf die Möglichkeit der quantitativen Abscheidung des Rheniums als Sulfid aus Lösungen der Perrhenate durch Kochen mit Natriumthiosulfat hin, wobei ein Gemisch von Re_2S_7 und Schwefel ausfallen soll. Die von ihnen angeführten

[1] BRISCOE, H. V. A., P. L. ROBINSON u. E. M. STODDART: J. Chem. Soc. **1931**, 1439.

Belegzahlen weisen geringe Minuswerte auf, die bei der Tendenz zu Pluswerten bei der angewandten Auswaage als Sulfid[1] fürchten ließen, daß die Anwendung dieser Fällung zur Abscheidung kleiner Rheniummengen zu untragbaren Verlusten führen würde.

Von vornherein war zu erwarten, daß die Vollständigkeit der Fällung durch die Acidität der Lösung, die angewandte Reagensmenge, die Kochdauer und vielleicht noch andere Faktoren in ähnlicher Weise zu beeinflussen ist, wie es für die wohl am besten durchgearbeitete Sulfidfällung mit Thiosulfat, die des Kupfers[2], erwiesen wurde. Diese besonderen Angaben fehlen in der angeführten Arbeit von Briscoe; sie waren aber erforderlich, wenn das Fällungsverfahren zu exakten Werten, besonders bei der Erfassung geringster Mengen, führen sollte.

A. Einfluß der Säurekonzentration.

Um den Einfluß der Säurekonzentration auf die Vollständigkeit der Fällung zu prüfen, wurden 24 ml Wasser, die 100 γ Re, entsprechend 0,155 mg $KReO_4$, und wechselnde Mengen Säure enthielten, zum schwachen Sieden erhitzt und mit 0,20 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, in 1 ml Wasser gelöst, versetzt. Sofort fiel Schwefel aus, der in den schwach sauren Lösungen zunächst gelb war, dann aber mehr oder weniger dunkel wurde. In den stärker sauren Lösungen trat sofort eine schwärzlich graue Fällung ein, während bei den höchsten Säurekonzentrationen gleichzeitig eine braunrote Färbung der Lösung bemerkbar wurde. Nach 15—25 min gelinden Siedens, wobei verdampftes Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt wurde, hatten sich Schwefel und Sulfid zusammengeballt. Nach dem Abkühlen wurde durch ein mit Filterschleim beschicktes Saugstäbchen filtriert und der Niederschlag weitgehend trockengesaugt. Nach Oxydation des Niederschlages mit NaOH und H_2O_2 wurde sein Rheniumgehalt colorimetrisch bestimmt[3].

Im Filtrat wurde unter Verwendung von Arsen als Spurenfänger das Rhenium mit H_2S unter Druck gefällt und in diesem Niederschlag das Rhenium ebenfalls colorimetrisch nach Oxydation mit NaOH und H_2O_2 ermittelt.

Das Ergebnis dieser mit H_2SO_4 und HCl durchgeführten Versuchsreihe zeigt Tabelle 1.

Demnach ergibt sich, daß in schwefelsaurer Lösung eine quantitative Fällung in 2—10n Lösung erfolgt; in schwächer saurer Lösung wird Re nicht völlig gefällt.

In salzsaurer Lösung ist das Fällungsgebiet wesentlich enger. Eine quantitative Abscheidung ist nur in 1—4 n Lösung möglich. Die Ver-

[1] Geilmann, W., u. G. Lange: diese Z. **126**, 321 (1944).
[2] Majdel, J.: diese Z. **79**, 38 (1930).
[3] Geilmann, W., u. H. Bode: diese Z. **128**, 489 (1948).

luste bei stärkerer Säurekonzentration können nicht durch eine erhöhte Löslichkeit von Re_2S_7 bedingt sein, da dieses noch aus wesentlich stärker salzsaurer Lösung durch H_2S quantitativ zur Abscheidung kommt.

Tabelle 1.
Einfluß der Acidität auf die Fällung von Re_2S_7 durch Thiosulfat.

Acidität	H_2SO_4 γ Rhenium		HCl γ Rhenium	
	gefällt	gelöst	gefällt	gelöst
0,1 n	6	95	8	94
0,2 n	41	64	75	25
0,5 n	88	23	90	10,5
1,0 n	95	3	98	0,2
2,0 n	98	0,5	98	0,2
3,0 n	101	0,7	103	0,7
4,0 n	100	0,3	99	0,2
5,0 n	102	0,2	97	3,0
6,0 n	99	1,0	91	8,0
7,0 n	100	0,2	86	15
10,0 n	98	0,4		

B. Einfluß der Erhitzungszeit.

Die Prüfung wurde in gleicher Weise wie beim Säureversuch mit 100 γ Re als $KReO_4$ durchgeführt. Gearbeitet wurde mit 24 ml 2 n Schwefelsäure und 0,20 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, die, in 1 ml Wasser gelöst, der bereits siedenden Lösung zugesetzt wurden.

Das Ergebnis der Versuchsreihe geht zur Genüge aus der folgenden Tabelle hervor:

Tabelle 2.
Einfluß der Erhitzungszeit auf die Fällung.

Kochdauer in Minuten	Aussehen von Lösung und Niederschlag	γ Rhenium in Niederschlag	Lösung
5	Lösung noch trübe, Niederschlag noch nicht zusammengeballt	102	1,3
10	Lösung noch trübe, Niederschlag beginnt sich zusammenzuballen	100	0,8
20	Lösung schwach getrübt, Niederschlag zu groben Flocken geballt	100	0,5
40	Lösung völlig klar, Niederschlag zu groben Flocken geballt	100	0.2
80	Ebenso	100	0,4
160	Ebenso	97	1,2

Die besten Ergebnisse werden erreicht, wenn bis zum Zusammenballen des Niederschlages und nahezu völliger Klärung der Flüssigkeit erhitzt wird. Übertrieben langes Erhitzen ist schädlich, da nach dem Verkochen des SO_2 durch Luftsauerstoff Oxydation des Re_2S_7 einsetzen

und zu Verlusten führen kann. Diese Verluste lassen sich jedoch weitgehend verhindern, wenn man die Flüssigkeit in einem bedeckten Becherglas zum Sieden erhitzt, wobei dann der Wasserdampf den Luftzutritt ausschließt. So ergab sich nach 120 min Kochdauer in je 50 ml Filtrat ein Rheniumgehalt von 0,7 γ bei Filtration durch Blaubandfilter, bzw. von 0,3 γ bei Filtration durch Kollodiumfilter. Es waren hier 500 γ Re als $KReO_4$ durch 1,0 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ aus 220 ml 2 n Schwefelsäure gefällt worden. Bei zu kurzem Kochen ist Re_2S_7 anscheinend noch kolloidal gelöst und geht durch das Papierfilter in das Filtrat.

C. Einfluß von Fällungsvolumen bzw. Thiosulfatkonzentration.

Die Versuche wurden wiederum mit 100 γ Re als $KReO_4$ durchgeführt; die Lösungen waren 2 n schwefelsauer. Geändert wurden das Volumen der Lösung und die Kochdauer, die jeweils bis zur Klärung der Flüssigkeit ausgedehnt wurde. Gefällt wurde stets mit 0,20 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, verdampftes Wasser wurde laufend ergänzt.

Tabelle 3.
Einfluß von Volumen bzw. Thiosulfatkonzentration.

Volumen ml	Kochdauer min	γ Rhenium in Niederschlag	Lösung
25	20	100	0,2
50	35	99	0,5
100	50	98	1,3
200	75	92	8,5
400	90	81	20,5

Zunächst ergibt sich, daß mit Vergrößerung des Volumens, also abnehmender Thiosulfatkonzentration, die bis zur Klärung der Lösung erforderliche Kochdauer ansteigt. Sinkt die Thiosulfatkonzentration unter 0,4%, so erfolgt keine vollständige Abscheidung des Rheniums mehr, wie die Zunahme der gelösten Mengen erweist.

Diese Zunahme ist wahrscheinlich auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Einmal auf unvollständige Abscheidung des Sulfides, dann auf Bildung von kolloidem Sulfid, das durch das verwandte Papierfilter nicht zurückgehalten wird, und schließlich auf eine Oxydation durch den Luftsauerstoff, die sich bei längerer Kochzeit bereits in Tab. 2 bemerkbar machte.

Daß tatsächlich die Verluste zum Teil auf der Bildung kolloider Sulfide beruhen, konnte in folgender Weise erwiesen werden: 1,0 mg Re in 50 ml 2 n H_2SO_4 wurden nach Zugabe von 0,20 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ in der Siedehitze bis zum Zusammenballen des Niederschlages gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die eine Hälfte der Lösung durch ein mit Papier beschicktes Filterstäbchen filtriert. In diesem Teil fanden sich

1,3 γ Re gelöst. Die zweite Hälfte wurde durch ein Porzellanfilterstäbchen gesaugt, dessen Filterfläche mit einer Kollodiummembran nach BECHHOLD[1] überzogen worden war. Hier waren 0,2 γ Re vorhanden, was dem Grenzwert der Nachweisbarkeit entspricht.

Durch längeres Erwärmen verändern sich diese Mengen nicht nennenswert, wenn durch Bedecken des Becherglases der Zutritt von Luftsauerstoff soweit als möglich ausgeschlossen wird. Die Kochdauer betrug hier bis zu 2 Std.

Wird mit steigendem Flüssigkeitsvolumen die Thiosulfatmenge erhöht, so ist die Abscheidung des Rheniums wieder quantitativ, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, die mit 100 γ Re in 2 n H_2SO_4 erhalten wurde.

Tabelle 4.
Fällung von Re aus größerem Flüssigkeitsvolumen.

Volumen ml	g $Na_2S_2O_{3,5}$ H_2O	Siededauer Minuten	In 50 ml Filtrat m. Blaubandfilter	m. Ultrafilter[2])
100	0,40	20	0,4 γ	eben positiv
200	0,80	35	0,5 γ	0,2 γ
400	1,60	50	0,3 γ	0,2 γ

Sollen größere Rheniummengen gefällt werden, so ist eine Erhöhung des Thiosulfatzusatzes erforderlich, wie aus den Zahlen der folgenden Tabelle hervorgeht. Diese Zahlen wurden so erhalten, daß jeweils 100 mg Re aus 100 ml 2 n H_2SO_4 durch Zugabe steigender Mengen Thiosulfat gefällt wurden. Die im Filtrat gelöst gebliebene Rheniummenge wurde bestimmt. Zur Filtration wurden Blaubandfilter benutzt.

Tabelle 5.
Fällung größerer Rheniummengen mit steigenden Mengen $Na_2S_2O_{3,5}$ H_2O.

	g $Na_2S_2O_{3,5}$ H_2O	Siededauer	Re angew.	Re im Filtrat
1.	0,50	20 min	100,8 mg	37,8 mg
2.	1,00	20 min	100,2 mg	5,8 mg
3.	1,40	20 min	100,1 mg	0,0055 mg

Bei 1. fiel ein feinteiliger schwarzer Niederschlag, der sich sehr schlecht absetzte. Das Filtrat war schwach bräunlich. Bei 2. zeigte sich dasselbe Verhalten, nur war das Filtrat schwächer gefärbt. Bei 3. dagegen fiel der Niederschlag grobflockig aus und setzte sich schnell ab. Das Filtrat war wasserhell. Aus dem Rheniumgehalt eines durch Ultrafilter erhaltenen aliquoten Filtratanteils ergab sich für das gesamte Filtrat ein Rheniumgehalt von 3,5 γ.

[1] BECHHOLD, H., u. L. GUTLOHN: Z. angew. Chem. **1924**, 494.
[2] Spontanultrafilter nach W. O. OSTWALD: Kolloid-Z. **22**. 145 (1918).

D. Die Fällung kleinster Rheniummengen.

Durch Schwefelwasserstoff sind unter Verwendung von As_2S_3 als Spurenfänger Rheniummengen bis herunter zu einigen Zehntel γ abwärts quantitativ fällbar[1]; das gleiche gilt auch für die Fällung des Rheniums mit Thiosulfat, wobei sich sogar der Zusatz eines besonderen Spurenfängers erübrigt. Seine Rolle übernimmt der ausfallende Schwefel, sobald dessen Menge groß genug ist. Man darf daher, auch bei Verwendung von Flüssigkeitsmengen von weniger als 50 ml mit dem $Na_2S_2O_3$-Zusatz nicht wesentlich unter 0,2 g heruntergehen. Ebenso ist es erforderlich, den ausgefallenen Schwefel später wieder möglichst restlos in Lösung zu bringen, da sonst Rückhalte an Re_2S_7 eintreten können. Die Vollständigkeit der Abscheidung auch kleiner Rheniummengen aus 25—50 ml 2 n H_2SO_4 durch 0,2 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ zeigen die Zahlen der folgenden Tabelle, deren Abweichungen vom Sollwert mit einer Ausnahme (5 γ) innerhalb der Fehlergrenze der kolorimetrischen Bestimmung selbst liegen. Hier wurde versehentlich das Thiosulfat zu der noch nicht siedenden Füllungsflüssigkeit gegeben und so eine unvollständige Ausscheidung erzielt. Im Filtrat wurden noch 1,1 γ Re gefunden, während in allen anderen Fällen die colorimetrischen Prüfungen negativ ausfielen.

Tabelle 6.

Fällung kleinster Rheniummengen durch Natriumthiosulfat.

γ Rhenium angew.	gefunden	Fehler
50	51,0	+1,0
20	19,5	—0,5
10	10,2	+0,2
5,0	4,0	—1,0
4,0	3,8	—0,2
3,0	3,2	+0,2
2,0	1,7	—0,3

Danach erübrigt sich völlig der Zusatz eines besonderen Spurenfängers, der im übrigen auch schlecht zu finden ist. Das für die Sulfidfällung mit H_2S vorzüglich geeignete Arsen scheidet aus, da es nur unvollständig gefällt wird. Kupfer wird zwar quantitativ gefällt, doch wird die anschließende colorimetrische Bestimmung des Rheniums dadurch erheblich erschwert, daß das Kupfer vorher wieder quantitativ abgetrennt werden muß. Aus dem durch Thiosulfatfällung erhaltenen Cu-Re-Mischsulfid läßt sich Re weder durch einfache Behandlung des Niederschlages mit NaOH und H_2O_2 noch mit NH_3 und H_2O_2 gewinnen, die ungelöst bleibenden Teile halten erhebliche Mengen zurück und so

[1] Geilmann, W., u. G. Lange: diese Z. **126**, 324 (1944).

muß der gesamte Niederschlag in HNO_3 gelöst, Cu vom Re durch Eingießen in heiße H_2O_2-haltige Natronlauge getrennt und das Re dann im alkalischen Filtrat bestimmt werden. Abgesehen von der Unbequemlichkeit der Verarbeitung sind die so erhaltenen Werte recht brauchbar, denn anstatt 50, 20, 5,0 und 2,0 γ Re wurden gefunden 48,0, 19,5, 5,1 und 2,0 γ Re.

E. Die Oxydation des gefällten Re_2S_7 zu $HReO_4$.

Die quantitative Bestimmung des Rheniums erfolgt am bequemsten durch Fällung des Perrhenats nach Oxydation des Re_2S_7 durch H_2O_2 in alkalischer Lösung[1]. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Sulfid, mit seinem meist geringen Gehalt an freiem Schwefel, ist leicht zu oxydieren. Ist dagegen reichlich Schwefel beigemischt, so ist die völlige Oxydation schwieriger und die Nitronfällung ergibt etwas zu hohe Ergebnisse, bedingt durch einen geringen Schwefelgehalt der Niederschläge. Bei dem durch Thiosulfat abgeschiedenen Re_2S_7 treten diese Störungen infolge des reichlich beigemischten Schwefels stärker hervor und können zu Überwerten von einigen Zehntel bis zu 2 mg Rhenium führen, entsprechend bis zu 6 mg Mehrgewicht der Nitronniederschläge.

Diese Mehrwerte sind bedingt durch Thiosäuren, die der völligen Oxydation in alkalischer Lösung widerstehen[2] und die mit Nitronacetat schwer lösliche Niederschläge geben, wie es von S_2O_6'', S_3O_6'', S_5O_6'' bekannt ist[3].

Nach Feigl[4] werden Polythionate, mit Ausnahme der Dithionate, in saurer Lösung bei Anwesenheit von Eisensalzen durch H_2O_2 leicht und vollständig zum Sulfat oxydiert.

Unter Ausnutzung dieser Beobachtung wurde die Oxydation der schwefelreichen Re_2S_7-Niederschläge in folgender Weise versucht: Nachdem völlige Lösung des gemischten Sulfides durch NaOH und H_2O_2 erreicht war, wurde mit H_2SO_4 schwach angesäuert. Dann wurden 2 Tropfen einer 2 n Eisenchloridlösung sowie einige Tropfen H_2O_2 zugefügt. Der Überschuß an H_2O_2 wurde verkocht und anschließend die Fällung mit Nitron in üblicher Weise durchgeführt. Die bei alleiniger Oxydation mit NaOH und H_2O_2 auftretenden Plusfehler waren jetzt verschwunden, wie die folgenden Versuchszahlen erweisen: Angewandt 4,54 mg Re; bei zusätzlicher Oxydation in saurer Lösung gefunden 4,48 und 4,51 mg, entsprechend einer Abweichung von —0,06 bzw. 0,03 mg; bei alleiniger

[1] Geilmann, W., u. F. Weibke: Z. anorg. Chem. **195**, 300 (1931).

[2] Marchlewsky, F. L.: diese Z. **32**, 13 (1892); Nabl, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3093 u. 3554 (1900); Willstätter, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1831 (1903).

[3] Chamot u. Brickenkamp: Mikrochemie **16**, 121 (1934/35).

[4] Feigl, F.: „Specific and special Reactions for Use in qualitative Analysis." New York 1940, S. 67; ders.: Z. angew. Chem. **44**. 741 (1931).

Oxydation in alkalischer Lösung gefunden 4,67 bzw. 4,70 mg, entsprechend einem Plusfehler von 0,13 bzw. 0,17 mg Rhenium, demnach ein Übergewicht der Nitronverbindung von rund 0,5 mg.

Erfolgt die Perrhenatfällung nicht mit Nitron, sondern als Tetraphenylarsoniumverbindung[1], so treten bei der alleinigen Oxydation mit NaOH und H_2O_2 selbst recht schwefelreicher Re_2S_7-Niederschläge keine Überwerte auf, so daß die Behandlung mit H_2O_2 in saurer Lösung unterbleiben kann. Die bei der Oxydation in alkalischer Lösung gebildeten Thiosäuren geben keine schwerlöslichen Verbindungen mit dem Reagens; ihre Zerstörung ist daher nicht erforderlich. Anstatt 5,00 mg Rhenium wurden in schwefelreichen Sulfidniederschlägen gefunden 5,00 mg und 4,97 mg.

F. Trennungen durch Thiosulfatfällung.

Die Anwendbarkeit dieser Fällung zu Trennungen ist in gleicher Weise beschränkt, wie die Fällung mit H_2S. Cu, Hg(I), Hg(II), Bi, Ag, Mo, Te, Se und Au werden völlig oder doch weitgehend abgeschieden. As(III) und (V) fällt teilweise: nach eigenen Versuchen fielen von 20,0 mg As durch 0,50 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ aus 25 ml H_2SO_4 wechselnder Konzentration unter den für die Fällung des Re angewandten Bedingungen: aus 1 n H_2SO_4 9,6 mg As, 3 n 8,5 mg 4 n 11,0 mg und 5 n 7,3 mg. Die gefällten Mengen zeigen keinen erkennbaren Gang, sie sind vielmehr abhängig von der Stärke und der Dauer des Erhitzens. Aus salzsauren Lösungen gleicher Konzentration fielen nur geringfügige Mengen, höchstens 2 mg aus. Ge wird aus 2 n schwefelsaurer Lösung nur zu einem kleinen Teil gefällt. Sb(III) und (V) sowie Sn(II) und (IV) und ebenso Cd werden aus Lösungen, die keine anderen Angehörigen der H_2S-Gruppe enthalten, nicht gefällt, doch fallen sie im Gemisch mit anderen Sulfiden zum Teil aus.

Die Thiosulfatfällung kann zur Anreicherung des Rheniums aus Sb-, Sn- oder Cd-haltigen Lösungen herangezogen werden. Es scheidet sich ein Gemisch von Re_2S_7, S und wenig Sulfid der begleitenden Elemente ab, das bequemer zu verarbeiten ist, als das Sulfidgemisch, das man durch Fällung mit H_2S erhalten würde. So wurden neben 1 g CdO und 1 g ZnO aus 100 ml 2 n H_2SO_4 anstatt der zugesetzten 5,0 mg Re wieder gefunden 4,97 mg. Im Sulfidniederschlag waren Zn und Cd nicht nachzuweisen. Nicht ganz so günstig liegen die Verhältnisse, wenn Rhenium durch Thiosulfatfällung von größeren Mengen Sb abgetrennt werden soll. Diese Fällungen wurden, um Hydrolyse des Sb zu vermeiden, aus 3 n HCl ausgeführt. Anstatt der einer Lösung von 1,0 g Sb zugesetzten 5,0 mg Re wurden 5,03 mg Re gefunden. Doch waren gleichzeitig mit

[1] Willard, H. H., u. G. M. Smith: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 11, 305 (1939)

dem Re einige mg Sb ausgefällt worden. Sollen Mengen bis zu 100 mg Re neben etwa 1,0 g Sb durch Thiosulfat gefällt werden, so muß die Menge an $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ auf mindestens 2,0 g gesteigert werden, da bei den sonst ausreichenden Mengen von 1,5 g einige Zehntel Milligramme Rhenium nicht mitgefällt werden, weil das mit ausfallende Sb (20 bis 30 mg) ebenfalls Thiosulfat verbraucht.

Die Abtrennung des Rheniums von den durch H_2S aus sauren Lösungen nicht fällbaren Elementen ist natürlich möglich und in solchen Fällen anwendbar, wenn keine durch H_2SO_4 fällbaren Stoffe zugegen sind. Sie hat der Fällung mit H_2S voraus, daß die Geruchsbelästigung fehlt und Zeit gespart wird.

G. Störung der Fällung durch HNO_3 und Nitrate.

Im Gegensatz zum Verhalten des Kupfers bei der Thiosulfatfällung, die in salpetersauren Lösungen bis zu 2 n aufwärts durchaus möglich ist[1], unterbleibt eine quantitative Abscheidung des Rheniums selbst aus Lösungen wesentlich geringerer Nitratkonzentration. So wurden von 100 γ Re aus 25 ml 0,5 n Salpetersäure nur 3,2 γ abgeschieden und aus 1,5 n Lösung nur 2,0 γ, die den ausgefallenen Schwefel begleiteten.

Etwas weniger störend wirken Nitrate, wie eine mit 100 γ Re als $KReO_4$ in 50 ml 2 n H_2SO_4 durchgeführte Versuchsreihe zeigt. Gefällt wurde jeweils durch Kochen mit 0,20 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, nachdem ein Gemisch von $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 in wechselndem Mischungsverhältnis hinzugegeben war. Das Mischungsverhältnis war so gewählt, daß die NH_4^+-Konzentration konstant blieb. Einzelheiten zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 7.

Fällbarkeit von Re_2S_7 durch Thiosulfat bei Gegenwart von Nitraten.

Salzgehalt $(NH_4)_2SO_4$	Salzgehalt NH_4NO_3	Rhenium gefunden im Niederschlag	Rhenium gefunden im Filtrat	Aussehen des Niederschlags
3,30 g	0,00 g	99 γ	—	dunkel, fast schwarz
2,48 g	0,50 g	34 γ	64 γ	grau-schwarz
1,65 g	1,00 g	26 γ	70 γ	grau-gelb
0,82 g	1,50 g	12 γ	88 γ	rein gelb
0,00 g	2,00 g	7,4 γ	91 γ	rein gelb

Bereits bei Gegenwart geringer Nitratmengen macht sich die lösende Wirkung geltend, sie ist bei Anwesenheit von 0,5 g NH_4NO_3 bereits erheblich und bei einem Gehalt von 2,0 g wird nur mehr ein geringer Bruchteil des vorhandenen Rheniums gefällt. Danach müssen, wenn die Abscheidung des Rheniums auch nur einigermaßen vollständig sein soll, Nitrate und Salpetersäure vollkommen fehlen.

[1] Majdel, J.: diese Z. 79, 38 (1930).

H. Arbeitsvorschrift.

Die Rheniumlösung, die nicht mehr als 0,2 g Re[1], das als Perrhenat[2] vorliegen muß, und keine Salpetersäure oder Nitrate enthalten darf, wird mit soviel H_2SO_4 versetzt, daß sie nach dem Verdünnen auf 50—100 ml in bezug auf H_2SO_4 2 — 7 n ist[3]. Sie wird zum schwachen Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Auflösung von $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ in wenig Wasser versetzt[4]. Die Lösung wird bis zum Zusammenballen des Niederschlages und zur Klärung der Flüssigkeit erhitzt, wozu mindestens 15 min erforderlich sind. Nach dem Abkühlen, das durch Einstellen des Fällungsgefäßes in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, wird durch ein Asbestpolster[5] oder Filterstäbchen filtriert und mit Wasser nachgewaschen, das mit H_2SO_4 schwach angesäuert und mit etwas H_2SO_3 versetzt wurde.

Der abgesaugte Niederschlag wird in ein Becherglas überführt, mit wenig 10%iger NaOH übergossen und solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Niederschlagsbrocken völlig in der gelb gewordenen Lösung zerfallen sind. Nach

Tabelle 8.

Abtrennung und Bestimmung des Rheniums nach dem Thiosulfatverfahren.

Kolorimetrisch bestimmt Rhenium			als Nitronperrhenat bestimmt Rhenium			als Tetraphenylarsonfumperrhenat bestimmt Rhenium		
angew.	gef.	Fehler	angew.	gef.	Fehler	angew.	gef.	Fehler
50 γ	51,0 γ	+1,0 γ	5,0 mg	4,96 mg	—0,04 mg	5,0 mg	4,97 mg	—0,03 mg
20 γ	19,5 γ	—0,5 γ	5,0 mg	4,96 mg	—0,04 mg	5,0 mg	5,00 mg	+0,00 mg
10 γ	10,2 γ	+0,2 γ	10,0 mg	9,92 mg	—0,08 mg	5,0 mg	4,97 mg	—0,03 mg
5,0 γ	4,0 γ	—1,0 γ				5,0 mg	4,97 mg	—0,03 mg
4,0 γ	3,8 γ	—0,2 γ				5,0 mg	5,03 mg	+0,03 mg
3,0 γ	3,2 γ	+0,2 γ						
2,0 γ	1,7 γ	—0,3 γ						

dem Abkühlen setzt man bei bedecktem Becherglas portionsweise 30%iges H_2O_2 zu, bis der Niederschlag gelöst und die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, was in wenigen Minuten gelingt, wobei man dafür zu sorgen hat, daß die Lösung dauernd alkalisch bleibt.

Nach dem Abfiltrieren des in der Lösung verteilten Filtermaterials ist sie zur eigentlichen Rheniumbestimmung vorbereitet.

Soll die Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid erfolgen[6], so wird mit HCl schwach angesäuert, mit NaCl versetzt und nach Vorschrift gefällt.

---

[1] Bei höheren Rheniumgehalten wird besser nur ein Teil der Lösung verarbeitet.

[2] Lösungen des 4wertigen Rheniums, z. B. K_2ReCl_1, werden aus 0,5—4 n schwefelsauren Lösungen unvollständig, im Höchstfall bis zu 10% gefällt.

[3] Wird mit HCl angesäuert, was weniger zu empfehlen ist, so muß die Säurekonzentration der Lösung zwischen 1 und 4 n liegen.

[4] Zur Fällung sind erforderlich: für Mengen bis zu 0,05 g Re 0,5—0,8 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$; bis zu 0,1 g Re etwa 1,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ für das angegebene Fällungsvolumen von maximal 100 ml. Bei größeren Fällungsvolumen ist die Thiosulfatmenge entsprechend zu erhöhen.

[5] Geilmann, W., u. P. Weibke: Z. anorg. Chem. **195**, 300 (1931).

[6] Willard, H. H., u. G. M. Smith: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 305 (1939).

Zur colorimetrischen Bestimmung wird die Lösung mit HCl gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann nach gegebener Vorschrift[1] weiter verfahren.

Ist die Bestimmung des Perrhenats mit Hilfe der Nitronfällung[2] beabsichtigt, so wird die Lösung mit einigen Tropfen 2 n H_2SO_4 angesäuert, mit 2 Tropfen 1 m $FeCl_3$-Lösung versetzt und mit 4—5 Tropfen Perhydrol durch kurzes Aufkochen völlig oxydiert. Falls notwendig, wird eingeengt, von etwa ausgeschiedenem Niederschlag, meist SiO_2-Flöckchen, abgetrennt und nach Vorschrift gefällt.

Die allgemeine Brauchbarkeit der vorstehend angegebenen Arbeitsvorschrift zeigen die Ergebnisse der Tabelle 8.

Zusammenfassung.

Die für die Abscheidung des Rheniums als Re_2S_7 durch Thiosulfat gültigen Bedingungen werden ermittelt und gezeigt, daß die Fällung in 2—7 n H_2SO_4 oder in 1—4 n HCl möglich ist, und daß die Gegenwart von HNO_3 oder Nitraten die quantitative Fällung unterbindet. Die Abscheidung ist sowohl für größere als auch kleinste Rheniummengen geeignet. Quantitativ gefällt werden nur Perrhenate.

Prof. Dr. W. GEILMANN, (20a) Hannover, Blumenhagenstr. 6.

Über den Nachweis des β,β'-Dichlordiäthylsulfids durch 2,6-Dichlorphenol-Indophenol.

Von

HANS HEINRICH MEYER-DÖRING.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 6. Juli 1949.)

Das von W. M. CLARK als Redox-Indikator verwendete 2,6-Dichlorphenol-Indophenol wird entsprechend seinem Normalpotential von + 220 Millivolt (bei p_H 7), welches dasjenige des Methylenblaues bei dem gleichen p_H-Wert übertrifft, leicht reduziert. Dabei wird die blaue Farbstofflösung entfärbt. J. TILLMANS[3] benutzte dieses Verhalten zum Nachweis der l-Ascorbinsäure[4]. Es lag nahe, die Entfärbungsreaktion auch zur Feststellung von $\beta\beta'$-Dichlordiäthylsulfid (Lost) zu benutzen. Da der früher als Kampfstoff dienende Körper jetzt für medizinisch-therapeutische Zwecke (bei Caricnom und Lupus) Verwen-

[1] GEILMANN, W. u. BODE H.: diese Z. **128**, 469 (1948).

[2] GEILMANN, W., u. A. VOIGT: Z. anorg. Chem. **193**, 311 (1930).

[3] Z. Unters. Lebensm. **54**, 33 (1927); vgl. diese Z. **73**, 431 (1928); vgl. auch TILLMANS, J., HIRSCH, P., u. E. REINSHAGEN: Z. Unters. Lebensm. **56**, 272 (1928); vgl. diese Z. **78**, 315 (1929).

[4] Bezüglich der Theorie vgl. HIRSCH, P., u. R. RÜTER: diese Z. **69**, 193 (1926), sowie MICHAELIS, L.: Oxydations-Reduktionspotentiale, 2. Aufl., Berlin 1933.

dung findet, möge die Durchführung des Nachweises im folgenden kurz beschrieben werden.

Erforderliche Lösungen. Puffergemisch: Man verwendet den Phosphatpuffer nach SÖRENSEN: 3 Teile KH_2PO_4-Lösung (9,078 g KH_2PO_4 in 1000 ml Wasser) + 7 Teile Na_2HPO_4-Lösung (11,876 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ in 1000 ml Wasser). Der p_H-Wert des Puffergemisches soll bei 7,0 ± 0,1 liegen. Das Puffergemisch ist wegen Schimmelbildung besonders in der warmen Jahreszeit wenig haltbar. Als Konservierungsmittel kann Nipagin (p-Oxybenzoesäuremethylester) dienen (0,02 bis 0,2%), durch dessen Zusatz die Empfindlichkeit des Lost-Nachweises allerdings etwas herabgesetzt wird.

Farbstofflösung: Man löst 0,003 g 2,6-Dichlorphenol-Indophenol in 100 ml Puffergemisch. Die Lösung wird am besten 3 Tage vor Gebrauch angesetzt, da sie trotz Nipaginzusatz wenig haltbar ist. Zur Durchführung der Reaktion verdünnt man 1 ml Farbstofflösung mit 9 ml Puffergemisch.

Ausführung der Reaktion. Zur Durchführung des Nachweises dient der in Abb. 1 wiedergegebene Apparat. In das etwa 50 ml fassende Kölbchen A kommt die auf β,β'-Dichlordiäthylsulfid zu untersuchende Lösung, die gerade den Boden bedecken soll. Der Schliff des Kolbens trägt das mit aktiver Kohle beschickte Trichterrohr B und das Verbindungsrohr zu der kleinen Gaswaschflasche C, die mit etwa 1,5—2 ml der Reaktionsflüssigkeit beschickt ist. Die Waschflasche D enthält 20%ige Kalilauge, das Rohr E aktive Kohle zur Adsorption etwa in der Laborluft vorhandener störender Gase.

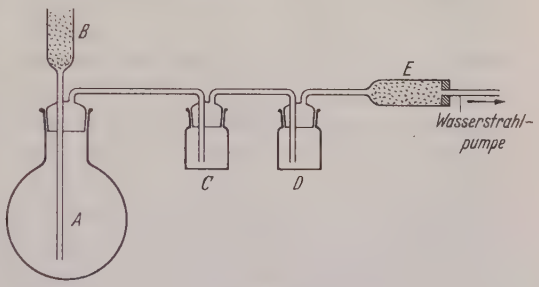


Abb. 1. Nachweisapparatur

Das zu prüfende Material wird mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach Einbringen der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung in den Apparat erhitzt man das Kölbchen A unter Durchsaugen von Luft langsam im Wasserbad, so daß die Temperatur alle 10 min um 15° steigt. Die Temperatur soll 75° nicht überschreiten. Die Entfärbung der Farbstofflösung ist gewöhnlich schon nach 20 min festzustellen, jedoch soll der Versuch zur Feststellung sehr kleiner Mengen Lost (unter 45 γ) etwa 45 min dauern. Die Blasenzahl darf nicht zu klein sein.

Die Reaktion ist positiv, wenn die Farbstofflösung entweder entfärbt oder schwach grünlich ist. Es empfiehlt sich, immer mit der gleichen Menge Farbstofflösung, die in eine ungebrauchte Gaswaschflasche gefüllt ist, zu vergleichen. Man soll nicht mehr als 1,5—2 ml Farbstofflösung verwenden, weil der Nachweis sonst zu unempfindlich wird.

Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt bei Anwendung der Farbstofflösung ohne Nipaginzusatz etwa 20—30 γ, mit Zusatz von 0,02% Nipagin etwa 36 γ und mit 0,2% Nipagin 48—60 γ.

Fehlerquellen: Der p_H-Wert der Pufferlösung muß in den Grenzen 6,9—7,1 liegen. Man kontrolliert am besten mit elektrometrischer Apparatur; p_H-Papier ist zu unempfindlich. Der Nipaginzusatz ist besonders

in der warmen Jahreszeit bald zu machen. Anscheinend machen die Stoffwechselprodukte der Schimmelpilze den Puffer unbrauchbar. In sehr sauberer dunkler Flasche bei kühler Aufbewahrung und Vermeidung von Sonnenlicht hält sich die Pufferlösung aber 3 Monate unverändert.

Die Farbstofflösung soll nach Möglichkeit nicht sofort verwendet werden, da der Farbstoff sich nicht gleich löst. Man wartet am besten etwa 3 Tage. Unmittelbar nach Herstellung von Puffer- und Farbstofflösung gelingt die Reaktion auch, jedoch mit verminderter Empfindlichkeit. Die Farbstofflösungen sind bei dunkler und kühler Aufbewahrung (nicht in die Sonne stellen!) etwa 1—2 Monate haltbar. Eine Zersetzung zeigt sich darin, daß der Farbstoff sehr schwer entfärbt wird. Die Waschflaschen und die Farbstoffpipette müssen gut gereinigt werden. Salzsäurereste in der Waschflasche wirken störend.

Fremdstoffe beeinflussen die Reaktion wenig. Nach bisherigen Feststellungen sind kleine Mengen von Arsinen (Diphenylarsinchlorid, Diphenylarsincyanid, Methyl- und Äthylarsindichlorid) ohne Einfluß, große Mengen dann, wenn man vor die Farbstofflösung ein Gefäß mit unterphosphoriger Säure schaltet. Brombenzylcyanid, Chloracetophenon, Chlorpikrin in nicht zu großer Menge stören nicht, Erdöle verschiedener Herkunft, Chlorbenzol, Benzol, Thiophen reagieren nicht.

Verwendung eines Silicagel-Röhrchens. An Stelle der Waschflasche, mit Farbstofflösung kann auch ein mit Silicagel gefülltes Proberöhrchen (Geschoßform) benutzt werden, das man mit Gummischlauch an das Gasentbindungsrohr des Kolbens A (Abb. 1) befestigt. Das andere Ende des Röhrchens wird direkt an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Zwei Modifikationen des Verfahrens kamen zur Anwendung.

1. Die Farbstofflösung ist gegenüber dem auf S. 233 geschilderten Verfahren konzentrierter. Auf 3 ml Farbstofflösung kommen 7 ml Pufferlösung. $^1/_2$—1 ml des Gemisches wird auf das Gelröhrchen aufgetropft, die Lösung mit der Wasserstrahlpumpe durchgesogen (das Röhrchen muß mindestens im oberen Drittel deutlich blaugefärbt sein). Nach 20—30 min langem Durchsaugen entfärbt sich das Röhrchen. Man vergleicht die Farbe mit einem frischen Silicagelröhrchen. Tetrachlorkohlenstoff (das Lösungsmittel für den Lost) bewirkt keine Entfärbung des Röhrchens.

2. Bei dieser Ausführungsart wirkt in das Silicagelrohr überdestilliertes Lösungsmittel weniger störend. Das Röhrchen wird ohne Farbstoff in die Apparatur eingeschaltet. Nach 30 min wird die Destillation unterbrochen. Die Farbstofflösung wird tropfenweise dem Röhrchen zugesetzt. Zum Vergleich wird ein anderes Gelröhrchen danebengehalten. Dieses erscheint blau, das Loströhrchen entfärbt sich oder ist schwach rötlich. 10 γ Lost geben noch eine wahrnehmbare Reaktion, bei 20 γ ist die Reaktion ganz sicher. Oxol- und thiophenhaltiges Benzol reagieren nicht.

Der Körnungsgrad des Silicagels ist sehr wichtig. Am günstigsten scheint eine Korngröße von etwa 0,2—4 mm zu sein. Grobkörniges Silicagel ist unbrauchbar, aber auch allzu feinkörniges verhindert die Reaktion.

Dr. med. habil. Hans Heinrich Meyer-Döring, Arzt,
Hamburg-Othmarsch., Beseler Platz 3.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
A. Kurtenacker, A. Eichler, Ursula Feldmann, R. Lang, R. Klockmann.

Literatur. J. D'Ans und Ellen Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Zweite, berichtigte Auflage. VIII, 1896 Seiten mit 350 Abbildungen und graphischen Darstellungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Ladenpreis geb. DM 36.—.

Die jetzt vorliegende zweite Auflage ist ein bis auf einige Druckfehlerberichtigungen unveränderter Abdruck der ersten Auflage, die an dieser Stelle[1] eingehend gewürdigt wurde. Das Wiedererscheinen des unentbehrlichen Nachschlagwerkes ist dankbar zu begrüßen.

Walter Gerlach und Else Riedl: *Die chemische Emissions-Spektralanalyse.* III. Teil. *Tabellen zur qualitativen Analyse.* Dritte, mit der zweiten übereinstimmende Auflage. IX, 154 Seiten. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1949. Preis brosch. DM. 10,50.

Die beiden ersten Auflagen des Tabellenwerkes sind an dieser Stelle ausführlich besprochen worden[2]. Da die vorliegende dritte Auflage mit der zweiten übereinstimmt, genügt der Hinweis, daß das für jeden Spektralanalytiker unentbehrliche Werk wieder im Buchhandel zu haben ist.

H. A. Stuart: *Kurzes Lehrbuch der Physik.* Zweite und dritte Auflage. VIII, 284 Seiten mit 378 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Preis geb. DM 15.—.

Die erste Auflage[3] des vorliegenden Lehrbuches war bald vergriffen. Die neue Auflage sollte noch während des Krieges erscheinen, der fertige Satz wurde aber durch Kriegshandlungen vernichtet. So konnte das Werk in seiner zweiten und dritten Auflage erst jetzt herausgebracht werden.

Der Inhalt wurde gegenüber dem ersten Erscheinen nur wenig geändert. Der Abschnitt „Elektromagnetische Induktion" ist neu abgefaßt, der Abschnitt „Akustik" etwas erweitert. Das Werk hat sich neben der großen Zahl von Lehrbüchern der Physik durchgesetzt. Es wendet sich in erster Linie an jene, die wie z. B. die Mediziner, Physik als Nebenfach betreiben. Doch kann es auch Chemikern als erste Einführung in die experimentelle Physik bestens empfohlen werden. A. Kurtenacker.

[1] Vgl. diese Z. **128**, 81 (1948).
[2] Vgl. diese Z. **106**, 103 (1936); **123**, 351 (1942).
[3] Vgl. diese Z. **125**, 425 (1943).

Zur Eichung des analytischen Gewichtssatzes läßt sich nach Cl. Herbo[1] an Stelle der klassischen indirekten Methoden[2] die viel schneller durchführbare und ebenso genaue Vergleichung *durch direkte Wägung* anwenden. Als Grundlage des Verfahrens dient die rechnerische Überlegung, daß der Gewichtswert eines unbekannten Gewichtsstückes sich durch die Formel ausdrücken läßt $P_x = P_m + \left(\frac{A_1 - A_0}{E}\right)\frac{l_r}{l_l}$. Hierin bedeutet: P_x = das „Gewicht" des unbekannten Gewichtsstückes. P_m = das Gewicht des als Grundlage der Eichung dienenden Standardgewichtsstückes des Satzes; A_0 = den Ausschlag der Zunge im Gleichgewicht; A_1 = den Ausschlag im Gleichgewicht nach Auflage der beiden Gewichte P_x und P_m; E = die Empfindlichkeit der Waage, d. h. den Ausschlag an der Skala pro mg Mehrgewicht; l = die Länge der Waagebalkenhälften. Für Gewichte von unter 1 g kann der Ausdruck $\frac{l_r}{l_l}$ vernachlässigt werden.

A. Eichler.

Amperometrische Titrationen mit Indikatoren beschreiben A. Ringbom und B. Wilkmann[3]. Nach der üblichen Arbeitsweise ist es schwierig, Metalle mit hohem negativen Halbstufenpotential polarographisch zu bestimmen. So ist die Bestimmung von Magnesium auf diese Weise nicht möglich und die von Calcium wird schon durch geringe Mengen Alkalimetall beeinflußt. Setzt man aber der Lösung einen Stoff mit genügend niedrigem Reduktionspotential zu, so kommt dessen Diffusionsstrom zur Messung unabhängig von dem polarographischen Verhalten des zu untersuchenden Materials und des in der Maßflüssigkeit enthaltenen Reagenses. Ist der zugesetzte Stoff, der Indikator, so beschaffen, daß er am Ende der Titration mit dem Reagens in der Maßflüssigkeit reagiert, so zeigt die Stromstärke im Äquivalenzpunkt eine sprunghafte Änderung, die das Titrationsende angibt. Folgende Anwendungen des neuen Verfahrens werden beschrieben.

Titration von Aluminium mit Fluoridlösung. Aluminium bildet mit Fluoriden das Komplex-Ion AlF_6'''. Die amperometrische Bestimmung von Aluminium kann aber nicht ohne weiteres durchgeführt werden, weil das Halbstufenpotential von Aluminium sehr hoch (—1,75 V) ist, so daß die Titration, besonders bei Gegenwart anderer Salze, gestört wird. Nach der neuen Methode werden nun einige Tropfen Eisen(III)-salzlösung als Indikator hinzugefügt. Ferri-Ion wird durch Quecksilber reduziert, ohne daß das Anlegen eines Potentials an die tropfende Quecksilberelektrode erforderlich ist. Wenn die gesättigte Kalomelelektrode als äußere Elektrode gebraucht wird, erhält man zu Beginn des Polarogramms den Diffusionsstrom vom Ferri-Ion, wenn die angelegte EMK = 0 ist. Auch Ferri-Ion bildet mit Fluorid Komplex-Ionen,

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 254 (1947).

[2] Vgl. Richards, T. W.: J. Amer. Chem. Soc. **22**, 144 (1900); Blade, E.: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **11**, 499 (1939); Wheaterill, Ph. F.: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1938 (1930); vgl. diese Z. **95**, 165 (1933).

[3] Acta chemica scandinavica (Københ.) **3**, 22 (1949).

das Komplex-Ion von Aluminium ist aber beständiger. Wenn daher sowohl Eisen- als auch Aluminium-Ionen in der Lösung vorhanden sind, wird zunächst die Reaktion zwischen Aluminium und Fluorid stattfinden. Bei Gegenwart von 50% Alkohol reagiert Eisen nicht mit Fluorid, ehe alles Aluminium in das Komplex-Ion ALF_6''' übergegangen ist. Der Äquivalenzpunkt ist dem Polarogramm, in dem Galvanometerausschlag gegen Menge zugefügter Fluoridlösung aufgetragen ist, zu entnehmen. Dieser wird schärfer, wenn man die Lösung mit Kochsalz sättigt. Das günstigste p_H-Gebiet liegt zwischen $p_H = 2{,}5$ und $p_H = 3{,}5$.

Apparatur: Wenn kein äußeres Potential erforderlich ist, besteht der Stromkreis aus der Lösung der Substanz, einer Kalomelelektrode und der tropfenden Quecksilberelektrode, die durch ein Galvanometer (Empfindlichkeit: $5{,}7 \times 10^{-8}$ Amp./Einheit des Ausschlags) verbunden sind.

Ausführung: Zu 20—25 ml Lösung, die 10—40 mg Aluminium enthält, werden 0,5 ml 0,1 mol Eisen(III)-chloridlösung, 25 ml Alkohol und ein Überschuß festes Kochsalz gegeben. Zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff wird Stickstoff oder Kohlendioxyd durchgeleitet. In die Lösung werden eine Kalomelelektrode und die tropfende Quecksilberelektrode eingeführt. Dann wird mit 0,6 mol Natriumfluoridlösung titriert. Ein der zugefügten Menge Eisen(III)-chlorid äquivalentes Volumen der Fluoridlösung wird vom Gesamtverbrauch abgezogen. Für die Fluoridlösung wird eine Halbmikrobürette von 10 ml benutzt. Die Molarität der Fluoridlösung wird bestimmt durch Titration einer Lösung von $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Die Reaktion zwischen Aluminium und Fluorid geht schrittweise vor sich und ist am Äquivalenzpunkt nur vollständig bei Gegenwart von Alkohol und Kochsalz. Der Fehler beträgt maximal 0,5%.

Titration von Magnesium mit Fluoridlösung. Magnesium bildet mit Fluorid das Komplex-Ion MgF_3', das stabiler ist als das FeF_6'''-Ion. Danach wäre zu erwarten, daß die Bestimmung von Magnesium nach der gleichen Methode möglich sei, wie sie für Aluminium beschrieben wurde. Versuche zeigten aber, daß die Werte zu niedrig liegen und beträchtlich schwanken. Vielleicht ist dies dadurch zu erklären, daß intermediär Magnesiumfluorid MgF_2 gefällt wird und daß dieses nur langsam mit überschüssigem Fluorid zum Komplex-Ion MgF_3' reagiert. Man erhält auch etwas bessere Ergebnisse bei sehr langsamer Durchführung der Titration. Man kann die Schwierigkeiten vermeiden, wenn man die Magnesiumlösung zu einem Überschuß von Natriumfluorid gibt, die Lösung erwärmt und mit einer Standardlösung von Aluminiumsalz zurücktitriert. Noch bessere Ergebnisse erhält man, wenn man auch die Aluminiumlösung im Überschuß hinzugibt und schließlich mit Fluoridlösung zurücktitriert.

Ausführung: Ein gemessener Überschuß von 0,6 mol Natriumfluoridlösung wird zu der Magnesium enthaltenden Lösung gegeben. Man erhitzt zum Sieden, läßt abkühlen und fügt dann einen gemessenen Überschuß einer Standardlösung von Aluminiumsulfat, 0,5 ml Eisen(III)-chloridlösung und ein der Gesamtmenge gleiches Volumen Alkohol hinzu. Dazu gibt man einen Überschuß von festem Natriumchlorid und titriert mit Fluorid wie beschrieben. Fehler: $\pm$ 1%.

Titration von Calcium mit Fluoridlösung. Auch Fällungstitrationen können amperometrisch bei Benutzung von Indikatoren durchgeführt

werden. Das Löslichkeitsprodukt von Calciumfluorid ist sehr niedrig ($L_{CaF_2} = 4 \cdot 10^{-11}$), und es besteht wieder die Möglichkeit, Eisen(III)-salz als Indikator zu benutzen. Es wird in einer Lösung von Calcium und Eisen mit Fluorid zunächst nur Calciumfluorid ausfallen, und der Diffusionsstrom des Eisen(III)-Ions wird sein Minimum nicht erreichen, bevor fast alles Calcium gefällt ist. Bei Ausführung der Titration darf kein Kochsalz hinzugefügt werden, da die Löslichkeit von Calciumfluorid bei Gegenwart größerer Mengen Fremdsalze wächst. Um einen scharfen Endpunkt zu erhalten, werden 50% Alkohol zugesetzt.

Ausführung: Zu der Substanzlösung werden 0,5 ml 0,1 mol Eisen(III)-chloridlösung und das der Gesamtmenge gleiche Volumen Alkohol zugesetzt. Nach Entfernung der Luft und Einführung der Elektroden wird mit 0,6 mol Fluoridlösung titriert. Die Genauigkeit bei Bestimmung kleiner Calciummengen ist nicht sehr groß, weil der Faktor klein ist (1 mmol Fluorid entspricht ½ mmol Calcium). In konzentrierten Lösungen dagegen ist der Niederschlag nicht ganz rein, außerdem kann der Diffusionsstrom durch große Niederschlagsmengen beeinflußt werden. Titriert man 40—100 mg in einer Lösung von etwa 50 ml, so beträgt der maximale Fehler 1%.

Titration von Calcium mit Natriumoxalatlösung. Hier muß ein Metall als Indikator gewählt werden, das ebenfalls ein schwerlösliches Oxalat bildet, das aber leichter löslich ist als das von Calcium. Das Halbstufenpotential des Indikatormetalls darf nicht zu hoch sein. Am geeignetsten ist in diesem Fall Cadmium. Um die Löslichkeit der ausgefallenen Salze herabzusetzen, ist es nötig, bei Gegenwart von Alkohol zu arbeiten. Da die Differenz der Löslichkeitsprodukte der beiden Oxalate nur gering ist ($L_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-9}$; $L_{CdC_2O_4} = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$), kann es kaum vermieden werden, daß sie gleichzeitig ausfallen. Es ist daher günstig, eine ziemlich große Menge Cadmiumsalz zuzugeben und nachher vom Gesamtverbrauch die dem Cadmium äquivalente Menge Oxalat abzuziehen.

Ausführung: Zu der Calciumlösung werden 2 ml einer 0,02 mol Cadmiumchloridlösung gegeben und eine dem Gesamtvolumen gleiche Menge Alkohol. Nach Entfernung der Luft wird mit 0,1 mol Natriumoxalatlösung titriert unter Anlegen einer EMK von —0,8 V. Die Genauigkeit entspricht der der Titration mit Fluorid. Man kann sie erhöhen durch Berücksichtigung der geringen Cadmiummengen, die in Lösung bleiben. Ursula Feldmann.

Bei dem vollelektrischen Polarographen, den F. Lieneweg[1] beschreibt, wird die Stromstärke-Spannungskurve unmittelbar durch einen Tintenschreiber aufgezeichnet. Dies wird mit Hilfe von 2 Synchronmotoren erreicht, von denen der eine den Papiervorschub besorgt und der andere das Spannungspotentiometer antreibt. Der Papiervorschub erfolgt proportional mit der Zeit und ist ein Maß für die Spannung. Der Ausschlag des Galvanometers ist der Stromstärke proportional. Die Kupplung zwischen Tintenschreiber und Potentiometerstellung erfolgt über eine Verstärkerröhre, um die für den Betrieb des Tintenschreibers ausreichende Stromstärke zu erhalten. Am Gitter der Verstärkerröhre liegen in Saugschaltung 2 lichtelektrische Zellen, die durch Reflexion einer Lichtquelle am Spie-

[1] Chem.-Ing.-Technik **21**, 100 (1949).

gel des völlig richtkraftlosen Galvanometers erregt werden. Das Galvanometer ist in den Meßstromkreis und über einen Nebenschluß in den Anodenstromkreis eingeschaltet. Das Galvanometer dreht sich so lange, bis der Meßstrom durch den Nebenschlußanteil des Anodenstromes gerade kompensiert ist. Jeder Drehung des Galvanometerspiegels entsprechen andere Belichtungsverhältnisse der Photozellen und damit eine geänderte Gitterspannung. Der dann fließende Anodenstrom ist ein Maß für den Galvanometerausschlag, also auch für den Meßstrom und dient zur Steuerung des Tintenschreibers. Die Einstellzeit des Verstärkers ist außerordentlich klein. Es wurde ferner ein Zusatzgerät entwickelt, in dem alle Schaltelemente und Verstellorgane untergebracht sind. Das Zusatzgerät enthält: 1. Ein Motorpotentiometer für Vor- und Rücklauf mit selbsttätiger Ausschaltung. An die Enden des Motorpotentiometers kann mittels des Spannungspotentiometers eine beliebige Spannung angelegt und bei Wahl einer entsprechend kleinen Spannung die Trennung nahe beieinander liegender Stromstufen erzielt werden. Durch Ausschaltung der Synchromotore ist es möglich, Strom-Zeitkurven aufzunehmen. 2. Eine Einrichtung zur Nullpunktsverschiebung des Schreibers, mit deren Hilfe man den Nullpunkt knapp vor die zu messende Stufe setzen kann. 3. Eine Polwendeeinrichtung, die es ermöglicht, die Spannung an der Tropfelektrode von positiven Werten über 0 zu negativen Werten zu senken. 4. Eine Einrichtung zur Kompensation von Ladungsströmen, um bis zur Unkenntlichkeit verflachte Stufen deutlich hervortreten zu lassen. 5. Kondensatoren zur Unterdrückung der Stromzacken. 6. Verschiedene Vorwiderstände, durch deren Einschaltung die Empfindlichkeit des Schreibers den auftretenden Diffusionsströmen angepaßt werden kann. 7. Ein logarithmisch ausgebildetes Potentiometer, durch das die Empfindlichkeit des Schreibers kontinuierlich verändert werden kann. Die Bedienung des Zusatzgerätes erfolgt lediglich durch Schalter und Drehknöpfe, sie ist einfach, betriebs- und erschütterungssicher und ermöglicht dadurch Serienanalysen auch in industriellen Betrieben R. Lang.

Eine verbesserte Energiequelle (Stromschaltung) für spektrographische Messungen, die gleichermaßen für Funken- wie für Bogenspektren geeignet ist und gleichbleibende Energien liefert, daher z. B. für standardisierte Kontrollbedingungen geeignet ist, wird von einem ungenannten Verfasser beschrieben[1]. Wesentliche Punkte des im Gesamtaufbau sehr handlichen Gerätes sind, kurz skizziert: ein Behältnis, das zugleich als Sockel für den Spektrographen dienen kann: ein betriebsbilliger Unterbrecher: ein Oszillograph zur Beobachtung der Anregungsbedingungen und zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der gelieferten Energie: endlich Anwendbarkeit für alle Arten der Emissions-Spektralanalyse. Die Schaltung liefert wahlweise einen Hochvoltstrom für Funkenanregung oder einen Strom von niedriger Spannung für Bogenspektrum. Einige Einzelheiten sind aus der im Original enthaltenen Schaltskizze und aus einer Datentabelle zu ersehen. R. Klockmann.

[1] Iron Age **163**, Nr. 16, 84 (1949).

Gleichspannungsverstärker mit hochohmigen Elektroden (Glaselektroden) für p_H-Messungen sind in drei verschiedenen Grundtypen gebräuchlich: a) als mechanischer Verstärker nach dem POGGENDORFschen Kompensationsverfahren, b) als lichtelektrischer Verstärker nach dem LINDECK-ROTHE-Verfahren, c) als Röhren-, und zwar hierbei entweder als ein- oder als mehrstufiger Gleichspannungsverstärker. Von dieser Einteilung unabhängig sind an alle solche Verstärker bestimmte Anforderungen zu stellen, wie Nullpunktskonstanz, Empfindlichkeitskonstanz, hinreichend kleine Strombelastung der Elektrode usw. F. LIENEWEG[1] behandelt referierend die oben genannten Verstärkertypen, deren Aufbau in anschaulichen Schaltbildern dargestellt wird, wobei Wirkungsweise und Handhabung, die jeweiligen Vor- und Nachteile sowie etwaige Fehlerquellen und ihre Behebung erläutert werden. In kurzer Zusammenfassung kann etwa folgendes gesagt werden: Mechanische und lichtelektrische Verstärker erweisen sich als sehr erschütterungsempfindlich, zeigen aber keine sonstigen Störungsquellen und insbesondere auch keine zeitliche Inkonstanz des Nullpunkts und der Empfindlichkeit. Der höchstzulässige Elektroden-Widerstand für 0,1 p_H Genauigkeit liegt bei 28,5 MΩ (für den mechanischen) bzw. 1,8 MΩ (für den lichtelektrischen Typ). — Einstufige Röhrenverstärker sind infolge der Gitterströme eher mit Änderungen der Empfindlichkeit und mit Nullpunktsverschiebungen behaftet, zu deren Beseitigung entweder zu hochohmigen *Elektrometerröhren* oder zu *Verstärkerröhren* zu greifen ist. Bei ersteren läßt sich zwar die Abhängigkeit von der Betriebsspannung, also die Inkonstanz des Anodenstroms mittels der Schaltung von DU BRIDGE und BROWN[2] beseitigen, doch ist über längere Zeit keine sichere Nullpunktslage gewährleistet. Höchstzulässiger Elektroden-Widerstand für 0,01 p_H sind 5700 MΩ. Bei Verstärkerröhren, die einerseits fast keine Änderung der Empfindlichkeit aufweisen, lassen sich auch Nullpunktsänderungen, die durch Altern der Röhren bedingt sind, durch Kompensation des Anodenruhestroms mit einer zweiten gleichartigen Röhre in Brückenschaltung[3] herabsetzen, so daß die zeitliche Verschiebung des Nullpunkts in 14 Tagen auf einen Restbetrag von etwa 0,1—0,2 p_H verbessert werden kann. — Zur grundsätz-

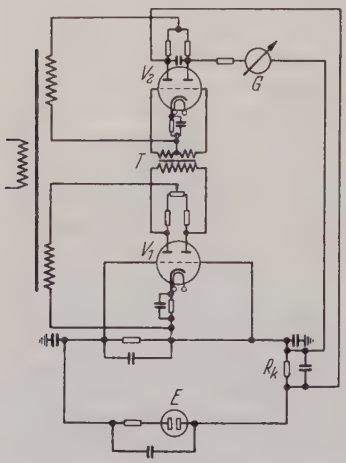


Abb. 1. Mehrstufiger Gleichspannungsverstärker mit elektrischer Modulation und Gegenkopplung.
E Elektrode, G Anzeiger, V_1, V_2 Verstärkerröhren, T Übertrager, R_k Kompensationswiderstand.

[1] Chem.-Ing.-Technik **21**, 185 (1949).

[2] Rev. Sci. Instr. **4**, 532 (1933).

[3] TÖDT, F.: Z. Elektrochem. **34**, 594 (1928); HILTNER, W.: Chem.-Ing.-Technik **6**, 111 (1933).

lichen Verminderung zeitbedingter Inkonstanzen dienen die *mehrstufigen Gleichspannungsverstärker in Gegenkopplungsschaltung*. Gegenkopplungsschaltungen bringen weiterhin den Vorteil mit sich, daß sich Änderungen der späteren Stufen auf die Meßeigenschaften nicht auswirken, sofern in der ersten Stufe eine hinreichende Verstärkung vorhanden ist, und daß sich mit der Größe der Gegenkopplung auch die Einstellzeit verringert. Galvanische Kopplung der Mehrstufenverstärker bedingt gelegentlich Schwierigkeiten hinsichtlich der Nullpunktskonstanz. Zweckmäßiger ist daher die Anwendung von Wechselspannungsverstärkern nach intermediärer, mechanischer oder elektrischer, Modulation des Gleichstroms. Ein mechanisch modulierter Verstärker erfüllt bei gutem Aufbau annähernd alle Meßanforderungen. Elektrische Modulation bringt Unabhängigkeit der Messung von Spannungsänderungen der Stromquelle mit sich. Auch die zeitlichen Nullpunktsschwankungen halten sich in engen Grenzen. Auf letzterem Prinzip wurde daher vom Verfasser ein — ausschließlich mit Wechselstrom betriebener — Verstärker in Doppelröhrenschaltung entwickelt, der die Messung hochohmiger Elektroden außerordentlich einfach und zudem spannungs-, frequenz- und temperaturunabhängig, sowie frei von zeitlichen Nullpunktsänderungen gestaltet und dessen Schaltung in Abb. 1 wiedergegeben ist. Die üblichen Anzeigegeräte können *direkt* angeschlossen werden. Ist zur Verfolgung schnell verlaufen- der p_H-Änderungen automatische Registrierung, z. B. durch Aufzeichnung in Tintenschrift, erwünscht, so kann auch diese mittels einer zusätzlichen dritten, der zweiten gleichen Verstärkerstufe vorgenommen werden. Die vom Verfasser entwickelte Schaltung wird in ihren Einzelheiten gleichfalls näher erläutert. R. Klockmann.

Pipetten hoher Genauigkeit und Schnelligkeit sowie einen Titrationsapparat beschreibt H. N. Ridyard[1]. Die Pipetten wurden konstruiert, um Lösungen, die einen flüchtigen Bestandteil enthalten, der aber in konstanter Konzentration gehalten werden soll, möglichst genau abzumessen. Sie gewähren gleichzeitig Sicherheit bei ätzenden Reagenzien. Diese Prinzipien wurden auch bei der Konstruktion von Schnellarbeitspipetten verwendet. Die Pipetten haben an Stelle von Marken Kapillaren, deren Volumen zu vernachlässigen ist. Abb. 1 zeigt eine Präzisionspipette für flüchtige Substanzen. Man füllt sie durch Saugen an einem Gummischlauch mit Kugelventil, bringt sie dann in horizontale Lage, um die überschüssige Flüssigkeit in die zweite Hälfte des Überschußbehälters fließen zu lassen. Mit Hilfe eines Filtrierpapieres, das auf das Mundstück der Pipette gepreßt wird, läßt man den Flüssigkeitsspiegel bis zu irgendeinem Punkt in dem untersten Teil der Kapillare fließen und läßt dann die Pipette auslaufen. Dabei perlt die eintretende Luft durch die Flüssigkeit im Überschußbehälter, sättigt sich mit Dampf und kommt mit dem Inhalt der Pipette ins Gleichgewicht. Das Gewicht der abpipettierten Flüssigkeit ist konstant bis auf $^1/_{5000}$ für Wasser und $^1/_{3000}$ für Benzin bei einer 2 ml-Pipette. Abb. 2 ist eine Schnellarbeitspipette, die mittels

[1] Analyst **74**, 24 (1949).

Gummiballons gefüllt wird. Es ist unwesentlich, wie hoch die Flüssigkeit in der Kapillare steht. Kapillare und Bauch der Pipette sollen aus einem Stück bestehen, weil Anschmelzstellen das Abfließen behindern. Die mittlere Abweichung einer 2 ml-Pipette beträgt für Wasser 0,0031. In 1 min kann man bis 15mal pipettieren. Die Pipette Abb. 3 ist eine Überlaufpipette und wird für schäumende Flüssigkeiten gebraucht. Der Schaum wird mit den ersten Anteilen der Flüssigkeit in den Innenraum

Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

Abb. 5

abgegeben. Die mittlere Abweichung einer 2 ml-Pipette beträgt 0,002 bei vorsichtigem Gebrauch. Abb. 4 stellt eine Schnellpipette dar, die durch einen 2-Wegehahn mit dem Flüssigkeitsbehälter verbunden ist. Sie dient zur Abmessung größerer Mengen. Dauer der Abmessung 20 sec bis zum völligen Ausfließen und 15 sec, wenn man den Hahn schließt, nachdem der Strahl abgerissen ist und noch 4 Tropfen gefallen sind. Die Pipette Abb. 5 dient zur Impfung von Proben für mikrobiologische Zwecke. Der Pipettenkörper hat die Dimensionen 1 : 12 cm, ist oben umgebogen und mit einem Wattepropfen verstopft. Mit Hilfe eines oben zubefestigenden, durch einen Schraubenquetschhahn abklemmbaren Gummischlauches kann die Abtropfgeschwindigkeit der Impflösung so reguliert werden, daß ein Gros Proben in 30 min zu impfen ist. Abb. 6 zeigt eine Titrationsflasche, die den Verlust von flüchtigen Stoffen verhindern soll. Zur jodometrischen Bestimmung von Brom beschickt man das vertikale Absorptionsrohr mit feuchten Krystallen von Kaliumjodid und verschließt das Rohr. Auf den Boden der Flasche bringt man Kali-

umjodidlösung. Die Bürettenspitze wird mit Hilfe eines Stückchens Gummischlauch so in die obere Öffnung eingepaßt, daß die Flasche noch genügend beweglich bleibt. Durch das seitliche Rohr pipettiert man die

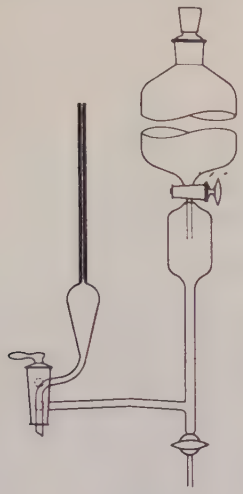


Abb. 4.

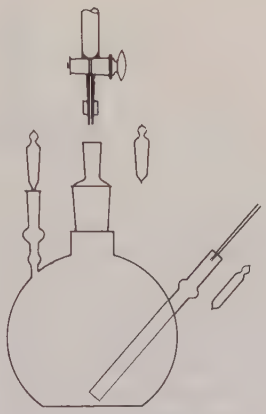


Abb. 6.

Probelösung unter die Kaliumjodidlösung und verschließt die Seitenöffnung. Nach Durchmischung schreitet man zur Titration, gegen deren Ende man den Inhalt der Absorptionsröhre in den Kolben spült und Stärkelösung zusetzt. R. Lang.

Leicht herstellbare Füll- und Entleerungsvorrichtungen für Mikrobüretten haben J. T. Stock und M. A. Fill[1] angegeben. Die Füllvorrichtung (siehe Abb. 1) trägt dabei wesentliche Merkmale einer schon

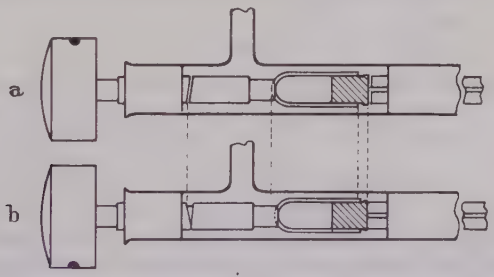


Abb. 1. Füllvorrichtung: *a* geöffnet, *b* geschlossen.

früher von den Verfassern für denselben Zweck ausgearbeiteten Vorrichtung[2]. Die Vorrichtung wird betätigt, indem man nach Öffnen des Hahnes am oberen Ende des Gerätes die Ausflußöffnung der Bürette

[1] Metallurgia **39**, 335 (1949).
[2] Ebenda **31**, 103 (1944).

in die betreffende Flüssigkeit eintaucht und an dem seitlich angebrachten Rohr saugt. Zur Unterbrechung des Zuflusses wird der Knopf des Hahnes um 180° gedreht. Die Vorrichtung ist mit einfachsten Mitteln leicht herstellbar; ihre Konstruktion ist aus der Abbildung ersichtlich.

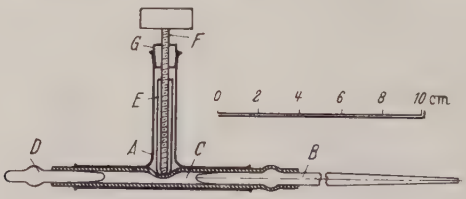


Abb. 2. Entleerungsvorrichtung.

Abb. 2 stellt die von den Verfassern angegebene Vorrichtung dar, um Flüssigkeit aus der Mikrobürette austreten zu lassen. In den durchgehenden Teil des T-Stückes A ist ein Gummischlauch C eingeschoben[1], im Seitenarm befindet sich eine in der Schraubenmutter G drehbare Metallschraube F. Die Glaskapillare B und der Verschlußteil D sind in die hervorstehenden Enden des Schlauches eingeschoben. Zur Betätigung des Instrumentes wird die Schraube im Sinne des Uhrzeigers gedreht, wodurch das einseitig geschlossene Glasröhrchen E gegen den Gummischlauch gedrückt wird.

A. Eichler.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker. A. Eichler. H. Zellner. F. Meyer-Wildhagen. Ursula Feldmann. R. Lang.

Literatur. G. Jander und H. Spandau: *Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Vierte Auflage. XI, 447 Seiten mit 110 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Preis br. DM 12.—.

Die Notwendigkeit, kurz nacheinander zwei unveränderte Neudrucke (3. und 4. Auflage) herauszubringen, ist ein Beweis für die große Nachfrage nach dem Werk und damit das beste Zeugnis dafür, daß sich das Lehrbuch im Unterricht ausgezeichnet bewährt. Im übrigen sei auf die eingehende Besprechung der ersten Auflage an dieser Stelle verwiesen[2].

[1] Vgl. hierzu Holt, P. F., u. H. J. Callow: J. Soc. Chem. Ind. **61**, 99 (1942).

[2] Vgl. diese Z. **119**, 422 (1940).

A. Gehring und R. Fresenius unter Mitarbeit von O. Fuchs und Marianne Vulpius: *Einführung in die quantitative chemische Analyse anorganischer Stoffe.* Band I. *Gewichtsanalyse einschließlich Elektroanalyse.* VIII, 220 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1949. Preis geb. DM 9,50.

Im Rahmen der im Laboratorium Fresenius herausgegebenen Einführungsbücher für den Praktikanten-Unterricht[1] liegt nun der I. Band der quantitativen Analyse vor, der die Methoden der Gewichtsanalyse einschließlich der Elektroanalyse umfaßt. Der Studierende wird mit den wichtigsten einschlägigen Methoden bekannt gemacht. In kurzen Übersichten sind bei jedem Kation und Anion außer den gewichtsanalytischen Verfahren auch die Bestimmungsmöglichkeiten auf maßanalytischem und colorimetrischem Wege erwähnt, die in dem folgenden zweiten Band zur Behandlung kommen sollen. Gleichartige Bestimmungsmethoden, die für mehrere Stoffe in Betracht kommen, sind in besonderen Abschnitten gemeinsam behandelt. Dies gilt z. B. für die Bestimmung der Metalle als Chloride, Sulfate, Hydroxyde, Sulfide usw. Dadurch werden Wiederholungen vermieden und dem Studierenden wird gleichzeitig das Eindringen in die Materie erleichtert. Die Kationen und Anionen sind nicht nach dem üblichen Einteilungsprinzip angeordnet, sie werden vielmehr im allgemeinen in der Reihenfolge behandelt, wie sie im Anfänger-Praktikum zur Bestimmung kommen. Dies ermöglicht, den Stoff allmählich vom Einfachen zum Schwierigen fortschreitend zu erläutern. Die Trennungsmethoden der Kationen und Anionen sind, soweit erforderlich, eingehend beschrieben, in anderen Fällen wird auf die bestehenden Trennungsmöglichkeiten kurz hingewiesen. Im Abschnitt Elektroanalyse sind die theoretischen Grundlagen kurz und erfreulich klar dargelegt. Die Zahl der näher beschriebenen Einzelbestimmungen und Trennungen ist bewußt auf die praktisch in Gebrauch befindlichen Verfahren beschränkt. Den Abschluß des Buches bildet ein Abschnitt über die Analyse technisch bedeutungsvoller Stoffe, nämlich der Sulfate, Carbonate, Düngemittel, Legierungen, Hüttenprodukte, Sulfide, Oxyde und Silicate.

Im ganzen erhält also der Studierende einen umfassenden Überblick über das Gesamtgebiet der Gewichtsanalyse. Da das Buch aus der Praxis des Laboratoriumsunterrichtes heraus geschrieben ist, kann es allen Studierenden bestens empfohlen werden.

S. Walter Souci unter Mitwirkung von H. Thies und F. Fischer: *Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie.* Verlag von J. F. Bergmann, München 1949. Erster Teil: Praktikum der qualitativen Analyse. Fünfte Auflage. VIII, 143 Seiten. Ladenpreis: Mit Schreibpapier durchschossen DM 6,50. Zweiter Teil: Ausführung qualitativer Analysen. Fünfte Auflage. XII, 127 Seiten. Ladenpreis DM 5,40.

---

[1] Einführung in qualitative chemische Analyse vgl. diese **Z. 125,** 290 (1943); **127,** 42 (1944).

Beide Teile der „Anleitung" sind erst vor kurzem in der vierten, ergänzten und verbesserten Auflage erschienen[1]. Die nun vorliegende fünfte Auflage ist im wesentlichen ein unveränderter Abdruck der vierten Auflage; nur im ersten Teil sind kleine Änderungen (z. B. in der Schreibweise der Strukturformeln) angebracht worden. Die rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Auflagen zeugt von der Beliebtheit der „Anleitung", die in steigendem Maße im Chemiker-Praktikum Anwendung findet.

O. Niezoldi: *Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie.* Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage. VII, 184 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Ladenpreis: DM 9,60.

Die dritte Auflage der Untersuchungsmethoden erschien im Jahre 1942[2], die vierte Auflage sollte bereits 1944 folgen, ihr Erscheinen verzögerte sich aber durch die Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse um mehrere Jahre. Inhaltlich wurde das Werk um einige Methoden vermehrt und zwar hauptsächlich um solche, die sich mit einfachsten Mitteln durchführen lassen. Dazu gehören das Verfahren der Poldihütte zur Schwefelbestimmung und die maßanalytische Vanadinbestimmung. Zur Bezeichnung der chemischen Verbindungen wurde die von der Internationalen Union für Chemie vorgeschlagene Nomenklatur eingeführt. Dabei sind Flüchtigkeits- und Druckfehler unterlaufen, die in einer Neuauflage beseitigt werden sollten. Z. B. heißt es S. 25 und 45 Nickel(I)oxyd, S. 81 an zwei Stellen Nickel(II)oxydul, S. 101 Quecksilber(III)chlorid usw. Die Formeln von Nickeldimethylglyoxim (S. 25) und Pertitansäure (S. 72) weichen von der üblichen Auffassung ab, in verschiedenen Reaktionsgleichungen findet man Fehler, z. B. S. 51 (Zersetzung von Thiosulfat), S. 63 (Bildung von NO in der alkalischen Nitratschmelze), S. 71 (falsches Äquivalenzverhältnis zwischen Eisen(II)- und Cer(IV)-salz usw.

Diese kleinen Schönheitsfehler beeinträchtigen selbstverständlich nicht den Wert des Buches, das seine Brauchbarkeit und Beliebtheit schon durch die rasche Aufeinanderfolge der verschiedenen Auflagen unter Beweis gestellt hat. Es wird auch weiterhin seine Aufgabe als zuverlässiger Ratgeber in den Laboratorien der stahlverarbeitenden Industrie bestens erfüllen.

A. Kurtenacker.

Ein neues Verfahren der halbquantitativen anorganischen Analyse wurde von P. E. Wenger, D. Monnier und Y. Rusconi für die Bestimmung des *Kupfers*[3] und neuerdings auch für die Bestimmung von *Chrom* und *Nickel* empfohlen[4]. Das Prinzip der Methode besteht darin, die Nachweisgrenze des zu bestimmenden Ions mit spezifischen Reak-

[1] Vgl. diese Z. **129**, 168 (1949).

[2] Vgl. die! Besprechung in dieser Z. **124**, 126 (1942). Besprechungen der vorangegangenen Auflagen vgl. diese Z. **106**, 199 (1936); **117**, 68 (1939).

[3] Helv. Chimica Acta **219**, 1698 (1946).

[4] Analytica Chimica Acta **1**, 190 (1947).

tionen festzustellen und die zu untersuchende Lösung so weit zu verdünnen, daß die Empfindlichkeitsgrenze gerade erreicht wird. Das hierzu erforderliche Verdünnungsverhältnis bildet ein Maß für die Menge des zu bestimmenden Ions. Um möglichst gute Resultate zu erhalten, wendet man mehrere Reaktionen für das zu bestimmende Ion an. Die Reaktionen sollen empfindlich, vor allem aber spezifisch sein, um Trennungen zu vermeiden. Die in der Literatur gemachten Angaben über die Empfindlichkeiten bzw. Nachweisgrenzen der Reaktionen sind für den vorliegenden Zweck meist ungenügend, da die Empfindlichkeitswerte weitgehend von den Versuchsbedingungen abhängen. Deshalb sollten die Bestimmung der Nachweisbarkeitsgrenze und die Analyse selbst vom gleichen Beobachter ausgeführt werden. Zur Ausführung der Bestimmung ist eine einmalig aufgestellte Eichtabelle bzw. Eichkurve erforderlich, die Bestimmung ist dann sehr einfach in kurzer Zeit und mit einfachen Mitteln durchführbar. Die Methode liefert genaue Resultate, wenn das zu bestimmende Ion in geringer Menge vorliegt, z. B. wenn der Gehalt weniger als etwa 1% einer Legierung beträgt. In hohen Konzentrationen treten Fehler bis zu 15% und mehr auf.

Für die Bestimmung des Chroms, das in der sechswertigen Form vorliegen oder in diese übergeführt werden muß, verwendeten die Autoren drei Reaktionen, nämlich die Violettfärbung mit Diphenylcarbazid, die Rotfärbung mit Strychnin in konzentriert schwefelsaurer Lösung und die Bildung eines blauen Niederschlages mit Guajakharz[1].

Zur Nickelbestimmung dienten die Reaktionen mit Cyclohexandiondioxim-Zinksulfat (rosa gefärbter Niederschlag), mit Rubeanwasserstoffsäure (Blaufärbung) und mit Ammoniumquecksilber (II)-rhodanid-Zinksulfat (grünlicher Niederschlag)[2].

Die Durchführung des Verfahrens sei an dem Beispiel der Aufstellung der Eichtabelle für die Chrombestimmung erläutert. Aus einer Stammlösung, die im Liter 0,1 g Chrom als Kaliumdichromat enthält, werden je eine Lösung mit 0,000125 g/l Chrom (Lösung E) und 0,00125 g/e Chrom (Lösung D) bereitet; die Lösung E dient für die Reaktion mit Diphenylcarbazid. In Napf 1 einer Tüpfelplatte kommen 1 Tropfen dieser Lösung und 9 Tropfen Wasser (Verdünnung E_1). In Napf 2 werden 2 Tropfen der Lösung E und 8 Tropfen Wasser gegeben (E_2) usw. Napf 10 endlich erhält 10 Tropfen Lösung E und kein Wasser (E_{10}). In jeden Napf wird dann 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 Tropfen Diphenylcarbazidlösung gegeben. In den ersten 4 Näpfen (E^1 bis E^4) wird noch keine Violettfärbung erkennbar, doch tritt sie in Napf 5 auf. Die Nachweisbarkeitsgrenze liegt also zwischen E_4 und E_5.

Auf dieselbe Weise wird auch die Nachweisbarkeitsgrenze für Guajakol festgelegt; wegen der geringeren Empfindlichkeit dieses Reagenses wird aber von der 10mal konzentrierteren Lösung D ausgegangen. Jede der 10 Verdünnungen davon (siehe oben) wurde auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure

[1] Vgl. Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der „Union internationale de Chimie", Seite 136, 137, 138 (Akad. Verlagsges., Leipzig, 1938).

[2] Vgl. Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse, S. 215, 218, 219.

und einem Tropfen Guajakharzlösung versetzt. Auch hier wurde bei Verdünnung D_5 das Auftreten der Reaktion (blauer Niederschlag) beobachtet.

Da die Reaktion mit *Strychnin* nur in konzentrierter Schwefelsäure eintritt, gingen die Verfasser hier so vor, daß sie je einen Tropfen der Verdünnungen D_1 bis D_{10} mit einem Tropfen der konzentriert schwefelsauren Strychninlösung in einem besonderen Näpfchen zusammenbrachten. Die Nachweisbarkeitsgrenze wurde bei Verdünnung D_5 festgestellt. Die Nachweisbarkeitsgrenze soll übrigens innerhalb der Verdünnungen 5 bis 10 liegen, da die erhaltenen Resultate bei den höheren Konzentrationen zu ungenau sind.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Chromes in einer Legierung mit 0,2% Chrom, 0,3% Kohlenstoff, 0,4% Silicium, 1,1% Mangan; Rest: Eisen. 0,1 g der Probe wird, auf etwa 1% genau abgewogen, in möglichst wenig Königswasser gelöst; die Lösung wird zur Trockene verdampft und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Man neutralisiert die salpetersaure Lösung mit Natronlauge, oxydiert mit etwas festem Natriumperoxyd und kocht bis zur vollständigen Zerstörung des Peroxydüberschusses. Dann filtriert man und bringt das Filtrat mit destilliertem Wasser auf 1000 ml. In einer nach den angegebenen Richtlinien durchgeführten Versuchsreihe mit Diphenylcarbazid stellt man z. B. fest, daß Verdünnung B_2 noch keine Farbreaktion gibt, wohl aber Verdünnung B_3. Der Chromgehalt liegt also zwischen 0,21 und 0,31%. Aus einer mit einer 10mal konzentrierteren Lösung mittels der Guajakharzreaktion aufgestellten Tabelle ergibt sich, daß bei 0,16% noch keine, bei 0,21% aber eine Reaktion sichtbar ist. Der Gehalt liegt also auf Grund der beiden Bestimmungen zwischen 0,16 und 0,31%, im Mittel bei 0,23%.

A. Eichler

Zur halbquantitativen Untersuchung von Chromnickelstählen benützen A. Claeys und J. Gillis[1] die auch von anderer Seite[2] beschriebene Methode, *die Verdünnungsgrenze festzustellen*, bei welcher ein bestimmtes Element noch nachweisbar ist. An Hand von Standardstählen wird eine Eichkurve aufgestellt, die es gestattet, aus dem Maß der Verdünnung, angegeben in negativen Exponenten, auf den Gehalt an dem betreffenden Legierungsbestandteil zu schließen. Die einzelnen Nachweisreaktionen sind aus dem *2. Bericht* der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagentien“[3] ausgewählt. Für *Chrom* wird die Blaufärbung mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd empfohlen, und zwar in der mittels Natriumperoxydzugabe erhaltenen Chromatlösung. *Nickel* wird mit Dimethylglyoximpapier nachgewiesen, *Molybdän* mit Kaliumxanthogenat, *Mangan* als Permanganat mit Kaliumpersulfat und Silbernitrat, und *Titan* endlich durch die mit Chromotropsäure auftretende violette Färbung. Zur Durchführung der Proben wird die mit Sandpapier gereinigte Oberfläche des Prüfstückes mit Königswasser benetzt, und zwar so, daß auf 1 cm² Oberfläche 0,05 ml Säure kommen; die so erhaltene Lösung entnimmt man mittels einer Pipette und stellt damit eine Reihe bekannter Verdünnungsgrade

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 364 (1947).

[2] Wenger, P. E., D. Monnier, u. Y. Rusconi: Analytica Chimica Acta **1**, 190 (1947); vgl. das vorhergehende Referat.

[3] Deuxième Rapport, Reactifs pour l'analyse qualitative minérale. Wepf u. Cie., Bâle, 1945.

her. Für die Titanbestimmung wird die Umgebung um das angeätzte Oberflächenstück mit einem Mikrobrenner erhitzt, bis die Lösung eingetrocknet ist. Nach dem Erkalten der Prüfstelle trägt man 0,5 n Salpetersäure auf und tupft die Säure nach einigen Minuten mit Filtrierpapier wieder ab. Dann gibt man auf die Stelle 2—3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, läßt 10 min einwirken und entnimmt 1 Tropfen der Lösung. Auf einer Tüpfelplatte versetzt man ihn mit etwas fester Chromotropsäure: bei Gegenwart von Titan erscheint eine mehr oder weniger starke Violettfärbung. A. Eichler.

Bei der quantitativen Bestimmung von Metallen mit Tannin erhält man häufig etwas zu hohe Resultate. Dies ist nach H. Holness und G. Mattock[1] auf einen wägbaren Aschengehalt des Tannins zurückzuführen, der aus schweren Metallen besteht. Der Fehler tritt besonders bei Fällungen aus schwach ammoniakalischer Lösung auf. Er kann durch Vorbehandlung des Tannins mit Ammoniak beseitigt werden.

5 g Tannin in 25 ml Wass er werden mit 5 g NH_4Cl und 50 ml n-NH_3 versetzt und auf 250 ml aufgefüllt. Am nächsten Tage wird von ausgeschiedenem SiO_2, Fe, Al, Mn, Ca, K, Na usw. abfiltriert. Man verwendet je 50 ml des neutralisierten Reagenses für jede Bestimmung.

H. Zellner.

Die Anwendbarkeit von Tannin als Reagens in der qualitativen Analyse wird von H. Holness[1] in Fortführung früherer Arbeiten untersucht. Das Reagens besteht aus 1%iger wäßriger Tanninlösung, der man zur Haltbarmachung 1 Tropfen verdünnter Salzsäure und einige Tropfen Chloroform zusetzt. Die zu prüfenden Stoffe bringt man in Lösung und macht mit Säure (meist Salzsäure) etwa normal sauer. Eine Probe dieser Lösung versetzt man in der Siedehitze mit 1—2 g festem Ammoniumchlorid und mit 10 ml Reagens und gibt unter andauerndem ruhigen Sieden tropfenweise Ammoniak bis zur neutralen oder ganz schwach sauren Reaktion gegen Methylorange zu. Ta, Zr, Sn, Ge, Nb, Ti, Bi, Th, Sb, Mo (VI), Ce (IV) fallen unter diesen Umständen in Form ihrer Komplexsalze aus. Weitere Metalle [Fe (III), V (IV), U (VI), Cu, Ce (III), W (VI)] scheiden sich erst beim Übergang in das alkalische Gebiet ab. Bei weiterer Zugabe von Ammoniak lösen sich einige Niederschläge (z. B. Cu, Zn) teilweise, andere (W, Mo, Si) vollständig. Beim Kochen mit n Salzsäure bei entsprechendem p_H lösen sich die Niederschläge wieder, nur W bleibt mit Salzsäure ungelöst, löst sich aber mit Oxalsäure.

Folgende Fällungen eignen sich zum spezifischen Nachweis der Metalle:

Zirkon fällt aus schwach saurer Chlorid- oder Nitratlösung als weißer Niederschlag, löslich in kochender Ammoniumoxalatlösung.

Wismut gibt aus salz- oder salpetersaurer Lösung einen gelben Niederschlag.

Die folgenden Niederschläge treten erst beim Übergang in das alkalische Gebiet auf:

[1] Analytica Chimica Acta 3, 290 (1949).

Eisen(III) fällt aus Oxalat-, Chlorid- oder Sulfatlösung als purpurroter Niederschlag (sehr empfindlich).

Vanadin(IV) scheidet sich aus Oxalat- oder Chloridlösung mit charakteristisch blauschwarzer Farbe ab.

Cer(III) fällt als schieferblauer Niederschlag, der durch H_2O_2 braun gefärbt wird.

Wolfram(VI) fällt aus Chloridlösungen als senfgelber Niederschlag, der beim Ansäuern dunkelbraun wird. In saurer Oxalatlösung löst sich der Niederschlag, ebenso in überschüssigem Ammoniak.

Zur zuverlässigen *Feststellung von Antimon und Zinn* in der qualitativen Analyse versetzt man die neutralisierte Lösung mit 5 g Oxalsäure und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Es fällt nur rotes Antimonsulfid. Zum Filtrat gibt man nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs 1 Tropfen 1%ige $FeCl_3$-Lösung als Indikator, 2—3 g NH_4Cl, 10 ml Tanninreagens, sodann tropfenweise in der Siedehitze Ammoniak, bis der rote Eisenniederschlag erscheint. Die Farbe wird mit 1 Tropfen n Salzsäure beseitigt. Beim Kochen scheidet sich dann ein gelblichweißer Niederschlag ab, wenn auch nur geringe Mengen Zinn zugegen sind.

H. Zellner.

Die Fällung der Kieselsäure und deren Trennung von Zirkonium, Zinn und Titan mittels Tannin untersuchen H. Holness und B. D. Pate[1]. Die Resultate der Arbeit sind wenig befriedigend, da für die Trennungen bezüglich der Einhaltung bestimmter p_H-Bereiche große Anforderungen gestellt werden und die Fällung der Kieselsäure niemals vollständig ist. Sie erfaßt höchstens 96% der Kieselsäure und zwar in 0,075 n ammoniakalischer Lösung. Die Trennung der Kieselsäure von Zirkonium und Zinn in salzsaurer Lösung und von Zinn allein in oxalsaurer Lösung ist nur dann quantitativ, wenn die anfängliche Acidität größer ist als 0,4 n. Die Trennung der Kieselsäure von Titan ist niemals quantitativ, da dieses nur in sehr schwach saurer Lösung ausfällt.

A. Eichler.

Die Mikroreaktion auf Kalium, Rubidium und Caesium mit 2,4-Dinitrobenzfuroxan nach H. Rathsburg und A. Schuerer[2] haben J. Gillis und J. Hoste nachgeprüft und dabei festgestellt, daß Ammonium-Ion entgegen den Feststellungen der erstgenannten Autoren mit dem Reagens eine in Wasser schwer lösliche Verbindung bildet. Diese wirkt beim Kaliumnachweis störend. Der Kaliumnachweis gelingt noch in der Verdünnung 1:100000. Die Reaktion wird nach Gillis und Hoste wegen der Instabilität des gelösten Dinitrobenzfuroxans am besten folgendermaßen ausgeführt:

Ausführung: 0,01 ml der zu prüfenden Lösung wird auf einem Objektträger mit 0,01 ml 0,1 n Natronlauge und einigen Kryställchen des Reagenses versetzt. Beim

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 315 (1949)

[2] Die Chemie **56**, 123 (1943).

[3] Analytica Chimica Acta **1**, 326 (1947).

Erwärmen auf 60—70° löst sich das Reagens unter Gelbwerden der Lösung und die für die genannten Ionen charakteristischen Krystalle treten auf.

2-4-Dinitrobenzfuroxan ist nach E. SCHRADER[1] leicht herzustellen.

Von Fremd-Ionen beeinträchtigen Natrium-Ionen den Kalium-Nachweis nicht, ebensowenig stören die in Lauge löslichen amphoteren Elemente Al, As^{III}, As^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Zn und Pb. Alle anderen Kationen, die durch Alkalilauge gefällt werden, sind vor Ausführung der Kaliumreaktion zu entfernen. A. EICHLER.

Vergleichende Untersuchungen über die gravimetrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart etwa der zwanzigfachen Menge Magnesium haben SIMONNE PELTIER und CL. DUVAL[2] angestellt. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, daß die schon von A. SAINT-SERNIN[3] und später von CONGDON EDDY und MILLEGAN[4] empfohlene Fällung mit Alkaliwolframat bei einem p_H-Wert von 7—8 bezüglich Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung den anderen untersuchten Methoden überlegen ist.

Man versetzt 70 ml der zu untersuchenden Lösung von p_H 7—8 bei 80° unter Rühren mit 2 ml einer Lösung von 190 g Natriumwolframat im Liter. Der krystalline Niederschlag setzt sich rasch ab. Man filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit etwa 20 ml heißen Wassers, trocknet bei 110° und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf CaO ist 0,1944. Alle Metalle außer Magnesium und den Alkalimetallen müssen vor der Bestimmung entfernt werden. Die Resultate sind genau. A. EICHLER.

Die „klassische" Fällungsmethode des Calciums als Oxalat aus ammoniakalischer oder neutraler Lösung liefert viel zu hohe Calciumwerte. Um brauchbare Resultate zu erhalten, muß man den Niederschlag lösen und die Fällung wiederholen.

Als nächstbeste wird die Fällung mit Ammoniumoxalat in Gegenwart von Glycerin genannt, welche von H. HAGER[5] und WILLIAMS[6] vorgeschlagen worden war. Befriedigend war auch die von MCRIEMAN[7] angegebene Fällung mit Ammoniumoxalat in Gegenwart von Ameisensäure und allenfalls die Fällung mit Schwefelsäure und Äthylalkohol und nachfolgender Umfällung als Oxalat nach E. CANALS[8].

Zur colorimetrischen Bestimmung von Borax werten D. MONNIER, Y. RUSCONI und P. WENGER[9] die Tatsache aus, daß einerseits Bor mit Fluor das farblose Komplex-Ion $(BF_4)'$, andererseits Fluor mit dreiwertigem Eisen das ebenfalls farblose Komplex-Ion $(FeF_6)'''$ bildet. Wenn nun das Eisen als stark gefärbte Verbindung, etwa als Sulfosalicylsäure-

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 777 (1917).
[2] Analytica Chimica Acta **1**, 408 (1947).
[3] Compt. rend. **156**, 1019 (1913); vgl. diese Z. **53**, 49 (1914).
[4] Chem. News **128**, 244 (1924).
[5] Pharm. Zentralh. **22**, 224 (1881).
[6] Chem. Eng. Min. **31**, 504 (1939).
[7] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **14**, 929 (1942).
[8] Bull. soc. chim. (4) **23**, 422 (1918); vgl. diese Z. **72**, 130 (1927).
[9] Analytica Chimica Acta **1**, 13 (1947).

Komplex vorliegt, wird die durch zugefügtes Fluor-Ion erzeugte Entfärbung um so geringer sein, je höher der Gehalt an vorhandenem Borsäure-Ion ist. Da der Eisenfluoridkomplex stabiler ist als der Borfluoridkomplex, muß die Bestimmung in der Art ausgeführt werden, daß zuerst der Borfluoridkomplex entstehen kann. Ein Überschuß an Fluor-Ion muß gewährleistet sein, damit dessen nicht gebundene Anteile eine Aufhellung der Eisensulfosalicylsäure-Verbindung verursachen können; diese Aufhellung wird um so stärker, je weniger Borsäure-Ionen, also desto mehr Fluor-Ionen vorhanden sind.

Kalium-, Natrium- und Ammonium-Ionen beeinflussen die Bestimmung nicht, wenn sie in nicht mehr als dem fünffachen Überschuß gegenüber dem Borax vorhanden sind; ebensowenig stören, bis zum zehnfachen Überschuß, Chlor-Ion und Sulfat-Ion. Das Nitrat-Ion dagegen verursacht eine Aufhellung der Färbung der Sulfosalicylsäure-Eisenverbindung, wenn es in größerer Menge als der Borax selbst vorliegt. Nötigenfalls kann die Borsäure durch Destillation von etwa störenden Ionen abgetrennt werden.

Arbeitsvorschrift: Eine 0,05—1,0 g Borax enthaltende Menge der Substanz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Phenolphthalein und dann mit 2 n Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt, worauf man das Volumen auf 100 ml bringt.

Zur Messung werden zunächst 10 ml 0,2%ige Natriumfluoridlösung in jede von 3 Meßküvetten eines Photometers gegeben. Dann füllt man in die 1. Küvette z. B. 1 ml der zu untersuchenden Boraxlösung, in die 2. 3 ml und in die 3. 5 ml. Es folgen 5 ml einer Eisensulfosalicylatlösung, die man durch Mischen von 100 ml 0,11%iger Eisen(III)-chloridlösung mit 12 ml 5%iger Lösung von Sulfosalicylsäure herstellt. Hierauf wird das Flüssigkeitsvolumen in jeder Küvette mit Wasser auf 25 ml gebracht. Jede der 3 Lösungen wird nun im Photometer — die Verfasser verwenden das Pulfrich-Photometer mit Filter Nr. 12 — gegen destilliertes Wasser gemessen und aus der Extinktionskurve der Boraxgehalt der Lösung abgelesen. Aus den 3 gefundenen Zahlen nimmt man das Mittel. Zur Aufstellung der Extinktionskurve benützt man eine 0,2%ige Boraxlösung, hergestellt aus reinstem wasserfreiem Borax.

Für Gehalte bis zu 4% Borax soll die beschriebene Methode gute Resultate liefern. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Aluminium neben viel Eisen reduziert H. N. Wilson[1] das Eisen zunächst mit Thioglykolsäure, deren Überschuß mit dem Eisen (II)-Ion eine lösliche Komplexverbindung bildet. Aluminium wird hierauf als *Benzoat*[2] gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht. Chrom, Titan und Vanadate stören, nicht aber Molybdate und Wolframate. Zweiwertige Ionen wie Zink, Calcium, Magnesium, ferner Alkalisalze beeinflußen die Fällung nicht. Bei Gegenwart von Phosphorsäure fällt das Aluminium als Phosphat.

Arbeitsvorschrift: Die von Kieselsäure befreite salzsaure, schwefelsaure oder überchlorsaure Lösung wird in einem 500 ml Becherglas auf 200—300 ml verdünnt,

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 330 (1947).

[2] Kolthoff, I. M., V. A. Stenger, u. B. Moscovitz: J. Americ. Chem. Soc. **56**, 812 (1934); A. A. Smales: Analyst **72**, 14 (1947); vgl. diese Z. **128**, 330 (1948).

mit Ammoniak angenähert neutralisiert und mit 5 g Ammoniumchlorid versetzt, wenn noch nicht genügend Ammoniumsalze zugegen sind. Dann fügt man 1 ml 90%ige Thioglykolsäure, 20 ml aluminiumfreie 10%ige Ammoniumacetatlösung[1] 20 ml 10%ige Ammoniumbenzoatlösung und 2 ml Bromphenolblaulösung zu. Man erwärmt auf 80°, wobei sich etwa ausgeschiedene Benzoesäure wieder löst, und gibt tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis sich allenfalls ausgefallenes Aluminiumbenzoat wieder löst. Dann läßt man unter Rühren aus einer Bürette langsam 1 : 4 verdünntes Ammoniak zur Lösung fließen, bis der Indikator umzuschlagen anfängt und die Niederschlagsbildung eben beginnt. Jetzt kocht man die Lösung 2—3 min; wird sie dabei sauer, so gibt man noch etwas Ammoniak zu und kocht noch 1 min. Zur kochenden Lösung läßt man aus der Bürette weiter Ammoniak fließen, bis der Indicator rotblaue Färbung annimmt (p_H 3,5—4,0). Nach weiterem 2—3 min langem schwachem Sieden läßt man auf dem kochenden Wasserbad ½ Std absitzen. Der Niederschlag wird anschließend auf einem aschefreien Filter gesammelt und mit heißem Wasser, das im Liter 10 g Ammoniumbenzoat und 20 ml Eisessig enthält, gut ausgewaschen. Wenn sehr viel Eisen vorhanden ist, wäscht man nur 2—3mal aus, löst den Niederschlag in heißer verdünnter Salzsäure und wiederholt die Fällung nach Zusatz einiger Gramm Ammoniumchlorid. Den umgefällten Niederschlag wäscht man 10mal aus. Das Filter mit dem Niederschlag verascht man im Platin- oder Quarztiegel und bringt wie üblich zur Wägung. A. Eichler

Über den Nachweis von Scandium, den seltenen Erden, Zirkonium und Thorium mit Murexid, sowie über eine *titrimetrische Bestimmungsmethode des Scandiums mit Murexid und Nitrilotriacetat* berichtet G. Beck[2]. Wie der Verfasser festgestellt hat, geben die seltenen Erden und Scandium mit Murexid (Ammoniumpurpurat) dieselbe Reaktion wie Calcium, nämlich Umschlag der roten Färbung des Murexids nach Gelb. Die Reaktion tritt bei diesen Elementen auch ein, wenn sie als Sulfate vorliegen, während sie von Thorium und Zirkonium nur gegeben wird, wenn diese Elemente als Chloride oder Nitrate vorliegen. Aluminium und Beryllium stören die Reaktion nicht, doch verursachen folgende Ionen Gelbfärbung des Murexids: Zink, Cadmium, EisenII, Nickel, Kobalt, Mangan, Uranyl; Wismut erzeugt eine eosinrote Färbung und Kupfer eine gelb-braune, die mit Natriumacetat nach oliv-braun umschlägt. Diese „chalkophilen" Elemente sind aber leicht von Scandium, den seltenen Erden, Zirkonium und Thorium abtrennbar. Durch das unterschiedliche Verhalten des *Scandiums* gegen *Nitrilotriacetat* $N(CH_2COOH)_3$[3] kann man es von den seltenen Erden unterscheiden. Wenn man nämlich fein pulverisierte Nitrilotriessigsäure in die gelbe Scandiumpurpuratlösung einträgt, dann färbt sich diese augenblicklich violett, während Calcium, die seltenen Erden, Zirkonium und Thorium, wenn sie als Chloride oder Nitrate angewandt werden, unverändert bleiben. Scandium wird also als einziges von den genannten Elementen aus dem Murexidkomplex in den Nitrilotriacetatkomplex gedrängt.

[1] am besten aus analysenreinem Eisessig und ebensolchem Ammoniak bereitet.

[2] Analytica Chimica Acta **1**, 69 (1947).

[3] Beck, G.: Helv. Chimica Acta **29**, 357 (1946); Mikrochimica Acta **2**, 9 (1937); Mikrochemie **27**, 47 (1939).

Bei Zugabe von Oxalat schlägt die durch die genannten Elemente erzeugte Gelbfärbung des Murexids ebenfalls nach Violett um, mit Weinsäure nur bei Scandium, Zirkonium und Thorium, nicht aber bei Calcium und den seltenen Erden.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist das Verhalten der Purpurate gegen Jodate. Die Lösungen des Scandiums und der seltenen Erden bleiben auf Natriumjodat- oder Jodsäurezusatz gelb, und durch Natriumacetat wird nur Scandiumpurpurat rot gefärbt. Eine gelbe Thoriumpurpuratlösung wird mit Jodsäure oder Natriumjodat durch Fällung von Thoriumjodat violett. Die gelbe Zirkoniumpurpuratlösung wird mit Natriumjodat ebenfalls violett, beim vorsichtigen Ansäuern mit Schwefelsäure oder bei Verwendung freier Jodsäure fällt aber ein gelber, beständiger Niederschlag aus, während bei den anderen Elementen in saurem Medium die Farbe durch Hydrolyse des Murexids rasch ausbleicht.

Die Erfassungsgrenzen für die Murexidreaktion der genannten Elemente sind: Scandium 6 γ/ml, seltene Erden 20 γ/ml, Thorium 30 γ/ml, Zirkonium 75 γ/ml.

Die Reaktion des Scandiums mit Murexid kann auch zur maßanalytischen Bestimmung des Scandiums verwendet werden, indem man die verdünnte Scandiumsulfatlösung zu einer Murexidlösung von bekanntem Gehalt bis zur hellgelben Farbe zufließen läßt. Man kann auch Scandiumpurpurat mit Nitrilotriessigsäure bis zur bleibenden Rotfärbung titrieren. Bei beiden Titrationen sind die Farbumschläge nicht sehr scharf. A. Eichler.

Von Redoxindicatoren für den Nachweis von Cerium empfiehlt G. Charlot[1] als Ergebnis einer vergleichenden Prüfung *Eisen (II)-o-phenanthrolin* und *N-Phenylanthranilsäure*. Eisen (II)-o-phenanthrolin ist das spezifischste von allen, während N-Phenylanthranilsäure bei genügender Spezifität ein für Cer (IV)-Ionen sehr empfindliches Reagens ist. Die violette Färbung seiner oxydierten Verbindung ist in den oft schwach gefärbten Analysenlösungen leichter zu erkennen als die Farben Gelb oder Rot anderer Redoxindicatoren.

Nachweis mit Eisen (II)-o-phenanthrolin Man verwendet 10^{-4} m Eisen (II)-o-phenanthrolinlösung, die man erhält, indem man die übliche 0,025 m Lösung (0,7 g krystallisiertes Eisen (II)-sulfat, 1,5 g o-Phenanthrolin, 100ml Wasser) entsprechend verdünnt.

Arbeitsvorschrift: In einem kleinen Reagensglas gibt man zu 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung 1 Tropfen 25%iger Silbernitratlösung, das zur Fällung der Chlor-Ionen und als Oxydationskatalysator dient. Ein Übermaß an Chlor-Ionen wird zuvor durch Kochen mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure beseitigt. Nach dem Silbernitratzusatz fügt man einen Krystall Ammoniumpersulfat zu, kocht und setzt dies noch eine Minute zur Zerstörung des überschüssigen Persulfates fort. Nach dem Erkalten gibt man 1 Tropfen Reagenslösung zu. In Abwesenheit von Cer(IV) färbt sich die Lösung rot. In Anwesenheit des Cer(IV)-salzes bleibt sie farblos.

Auf diese Weise lassen sich noch 10^{-4} g-Ion Cerium/Liter nachweisen.

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 309 (1947).

Nachweis mit N-Phenylanthranilsäure. Vorbereitung und Oxydation der Analysenlösung geschehen wie oben beschrieben. Nach Zugabe von 1 Tropfen der Reagenslösung (10 mg/l N-phenylanthranilsaures Natrium) tritt bei Gegenwart von Cerium eine purpurrote Färbung auf.

Beide Reaktionen verlieren bei Gegenwart gefärbter Ionen wesentlich an Empfindlichkeit. Hinreichend starke Oxydationsmittel geben die Reaktionen ebenfalls, z. B. Permanganate, Vanadate bei einer Konzentration von mehr als 10^{-3} m, Chromate in mehr als $10^{-1,5}$ m Lösung, konzentrierte Salpetersäure; auch Gold und die Platinmetalle stören. Die Reaktionen eignen sich aber besonders zum Nachweis von Cerium neben den seltenen Erden. A. Eichler.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure wird von L. della Gatta[1] beschrieben. Der Apparat beruht im wesentlichen auf dem Prinzip der bekannten, von C. Scheibler[2] angegebenen Vorrichtung und stellt eine vereinfachende Modifizierung des von Garavini[3] angegebenen Apparates dar. Er dient wie dieser vor allem zur serienweisen Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes im Ackerboden. Die Konstruktion des neuen Gerätes ist aus der beigefügten Skizze (Abb. 1) ersichtlich. Schlauchverbindungen sind dabei absichtlich vermieden worden. Der Zylinder A ist etwa 280 mm lang bei einem Durchmesser von ungefähr 40 mm. Das Trichtergefäß F faßt etwa 260 ml. Der zylindrische Tropftrichter B hat ein Fassungsvermögen von etwa 30 ml. Der Teil C des Apparates ist ein Reagensglas von 25 mm Durchmesser und 140 mm Höhe. Der Stopfen E ist der einzige aus Gummi bestehende Teil des Apparates. Das Gerät wird wie folgt gehandhabt: Der vertikal stehende Zylinder A ist stets bis zur Nullmarke mit reinem Wasser gefüllt. Zur Ausführung einer Bestimmung wird der Trichter B mit etwa 18%iger Salzsäure gefüllt und dann verschlossen. In das Reagensglas C gibt man

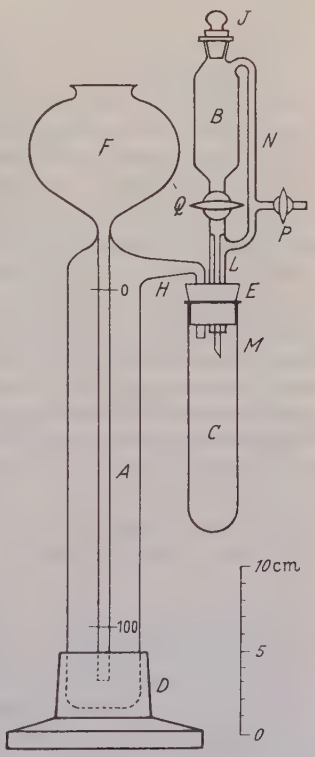


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure nach L. Della Gatta.

[1] Annali della sperimentazione agraria (Nuova serie), III, 3 (1949).

[2] Scheibler, C.: Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle, Berlin 1862; vgl. Fresenius, C. R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage, Bd. 1, S. 452.

[3] Il calcimetro del Prof. Garavani. Siena 1922.

bei einem Calciumcarbonatgehalt von etwa 20% 1 g der Bodenprobe, bei geringerem Gehalt entpsrechend mehr, und schiebt das Gefäß nach Öffnen des Hahnes P vorsichtig über den Gummistopfen, wobei sich die Lage des Wasserspiegels im Meßrohr A nicht ändern darf. Nach Schließen des Hahnes P läßt man durch den Hahn Q tropfenweise Salzsäure zur Probe fließen, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Nach kurzem Stehen liest man den Stand des Wasserspiegels an der am Meßzylinder A angebrachten Skala ab und entnimmt einer besonderen Eichtabelle den Kohlensäure- bzw. Calciumcarbonatgehalt. Nach Entfernung des Reagensglases stellt sich die Wasseroberfläche wieder auf den Nullpunkt der Skala ein und der Apparat ist zu einer neuen Messung bereit. A. Eichler.

Ein spezifisches Reagens auf Germanium ist nach J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys[1] *das Phenylfluoron,* welches in verhältnismäßig saurer Lösung mit Germanium(IV)-Ion Rotfärbung gibt. Die Reaktion ist in der angegebenen Ausführungsweise spezifisch und wird nur durch oxydierende Ionen wie Cer(IV)-, Permanganat- und Chromat-Ionen, welche das Phenylfluoron zerstören, gestört. Das Präparat wird, ähnlich dem Methylfluoron[2], nach einem von C. Liebermann und S. Lindenbaum[3] angegebenen Verfahren hergestellt.

Ausführung des Nachweises: 1 Tropfen einer 0,05%igen Lösung von Phenylfluoron in 94%igem Äthylalkohol, die mit Salzsäure angesäuert wurde, wird auf ein Stück Filtrierpapier gebracht. Nach dem Verdunsten des Alkohols bringt man auf den so entstandenen gelben Fleck 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung, die 3—6 n salzsauer sein soll. Endlich behandelt man noch mit 2—3 Tropfen 6 n Salpetersäure. Bei Gegenwart von Germanium(IV)-Ion entsteht ein roter Fleck, welcher sich mit der Zeit noch verstärkt. Ein gleichzeitig ausgeführter blinder Versuch liefert nur einen gelben Fleck.

Die Nachweisgrenze liegt bei der Konzentration $10^{-5,5}$ ($1 : 3 \cdot 10^5$), bzw. $10^{-5,5}$ bei 5 min Wartezeit. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Nitraten in gefärbten Bodenauszügen ist das direkte colorimetrische Verfahren, z. B. mit Phenoldisulfosäure, ungeeignet. Wie F. J. Sowden und H. J. Atkinson[4] feststellen, gelingt aber die Bestimmung nach Reduktion des Nitrats zu Ammoniak, das in bekannter Weise abdestilliert wird. Anwesende Ammoniumverbindungen sind vor der mit Devardascher Legierung vorgenommenen Reduktion aus schwach alkalischer Lösung abzudestillieren. Das aus den Nitraten

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 302 (1947).

[2] Über die Reaktion von Methylfluoron mit Antimon vgl. diese Z. **130**, 260 (1950).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1177, 2731 (1904).

[4] Canad. J. Res., Sect. B., **27**, 76 (1949).

durch Reduktion entstandene Ammoniak wird im Destillat photometrisch mit NESSLERS Reagens bestimmt. Mehr als 0,125 mg Nitratstickstoff sollen in dem untersuchten Teil der Probe nicht vorliegen.

A. EICHLER.

Für die potentiometrische Titration der Phosphorsäure mit Silbernitrat haben R. FLATT und G. BRUNISHOLZ[1] auf Grund theoretischer Überlegungen zwei Verfahren ausgearbeitet. Ausgehend von dem Gedanken, daß die Löslichkeit des neutralen Silberorthophosphates der des Silberchlorides sehr ähnlich ist $\left(\sqrt[4]{L_{Ag_3PO_4}} = 0{,}7 \cdot 10^{-5};\ \sqrt[4]{L_{AgCl}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\right)$ sollte es möglich sein, die Phosphorsäure ebenso wie das Chlor-Ion mit Silbernitrat zu titrieren. Um einen eindeutigen Potentialsprung nach der Gleichung $PO_4''' - 3Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_3PO_4$ zu bekommen, muß die Phosphorsäure als Anion PO_4''' in der Lösung vorliegen. Man muß also in alkalischem Medium titrieren. Andererseits darf die Alkalität zur Vermeidung der Bildung von Silberoxyd nicht hoch sein. Aus den rechnerisch aufgestellten Kurven für die Löslichkeit des Silber-Ions bei verschiedenen p_H-Werten im alkalischen Bereich, ergibt sich, daß der p_H-Wert für die Titration einer 0,01 m Phosphatlösung 9,5 nicht überschreiten darf. Andererseits werden die Titrationskurven bei einem p_H-Wert von unter 8,5 zu flach. Ein so großer Potentialsprung wie beim Titrieren des Chlor-Ions mit Silbernitrat läßt sich nicht erreichen. Auch verläuft die Kurve beim Titrieren der Phosphorsäure asymmetrisch, ihr Wendepunkt ist nicht identisch mit dem Äquivalenzpunkt, worauf bei der Auswertung der Titrationsergebnisse geachtet werden muß. Als geeignetsten Puffer empfehlen die Verfasser Borax, der den p_H-Wert der Phosphatlösung in weitem Borat-Konzentrationsbereich ohne Störungen auf 9,2—9,3 konstant hält. Die Titrieranordnung ist dieselbe wie bei der Chlortitration.

Arbeitsvorschrift: Die Phosphatlösung soll keine anderen mit Silber-Ion fällbaren Anionen enthalten; an Kationen dürfen nur die Ionen der Alkalimetalle und das Wasserstoff-Ion zugegen sein. Die Lösung wird mit Natronlauge oder Salpetersäure auf p_H 8 gebracht (schwache Rosafärbung von Phenolphthalein). Dann fügt man 30 ml 0,1 m Boraxlösung zu, verdünnt auf ungefähr 100 ml, und titriert langsam mit 0,1 n Silbernitratlösung. Indicator-Elektrode ist reines Silberblech, Vergleichs-Elektrode ein mit AgCl bedecktes Silberblech, das in 0,1 n KCl-Lösung taucht.

Eine von den Verfassern mitgeteilte Analyse ergab 73,2 ± 0,2 mg P_2O_5 statt der angewendeten 73,02 mg P_2O_5.

Der Versuch, die Wirkung störender Kationen, vor allem von Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen, durch Fällen mit einem Überschuß von Silbernitrat und Rücktitration des überschüssigen Silbers ohne vorheriges Filtrieren zu beseitigen, führte zu keinem brauchbaren Ergebnis.

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 124 (1947).

Das zweite von den Verfassern empfohlene Verfahren besteht in der Fällung des Phosphats mit überschüssigem Silbernitrat und Rücktitration des Silberüberschusses nach Abfiltrieren vom Silberphosphat-Niederschlag. Bei dieser Methode, die sich an schon bekannte Verfahren anlehnt[1], ist zu beachten, daß infolge des Überschusses an Silbernitrat bei einem p_H-Wert von 9 das Löslichkeitsprodukt des Silberoxyds überschritten würde. Es genügt aber unter den gewählten Bedingungen die Einhaltung eines p_H-Wertes von etwa 7 für die vollständige Silberphosphatfällung. Als Puffer dient das System Ammonium und Argentodiamminkomplex, dessen p_H-Wert nur von der Konzentration an Ammonium-Ion und dem Verhältnis der Konzentrationen an Gesamtsilber und Gesamtammoniak abhängt. Verwendet wird ein Lösungsgemisch von Ammoniak und Ammoniumnitrat, doch kann Ammoniak auch durch Borax ersetzt werden, das mit Ammoniumnitrat die äquivalente Menge Ammoniak freimacht. Bei dem hierdurch erzielten p_H-Wert von 7—8 wird das Löslichkeitsprodukt von $AgBO_2$ nicht erreicht. Bemerkenswert ist, daß die Alkalität einer Lösung mit Ammoniak, Ammonium- und Silber-Ion (letzteres im Überschuß mit Bezug auf das Ammoniak) durch Zugabe von Wasser steigt. Die Verminderung der Ammonium-Ionenkonzentration bewirkt eine Erhöhung des p_H-Wertes, aber das Verhältnis der Konzentrationen an Silber und Ammoniak wird nicht verändert.

Arbeitsvorschrift: Die neutrale oder schwach saure Phosphatlösung, welche nicht mehr als 100 mg P_2O_5 enthalten soll, wird in einem 250 ml-Meßkolben mit 50,0 ml 0,1 n Silbernitratlösung versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Benzylorangelösung neutralisiert man mit 0,5 n Natronlauge bis zum Umschlagspunkt und spült den Kolbenhals mit destilliertem Wasser nach. Ist der Niederschlag bräunlich statt gelb, dann gibt man 1—2 ml 0,1 n Salpetersäure zu und läßt vor Licht geschützt 5 min stehen. Nun neutralisiert man mit 0,1 n Boraxlösung bis zum Farbumschlag von Methylrot (p_H 6). Es folgt ein Zusatz von 2,5 ml Puffergemisch, 0,1 Mol Ammoniumnitrat und 0,2 Mol Ammoniak im Liter, oder ein Gemisch von 7,5 ml 0,1 n Ammoniumnitratlösung und 5 ml 0,1 n Boraxlösung. Die Boraxlösung ist *nach* dem Ammoniumnitrat zuzugeben. Nach dem Auffüllen zur Marke schüttelt man um, läßt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 100 ml des Filtrates säuert man mit 1 ml verdünnter Schwefelsäure an und titriert Silber mit 0,1 n Kaliumbromidlösung potentiometrisch oder mit Ammoniumrhodanid nach Volhard. 1 Mol P_2O_5 erfordern zur Fällung als Ag_3PO_4 60,000 ml 0,1 n Silbernitratlösung.

Der Silberphosphatniederschlag muß vor Licht geschützt werden. Ein Kohlendioxydgehalt der Lösungen führt zu Fällung von Silbercarbonat. Bei Verwendung der angeführten Reagenzienmengen muß man mindestens 10% der zugesetzten Silbernitratmenge zurücktitrieren, d. h. mindestens 2 ml bei einer Entnahme von 100 ml des Filtrates. Zur Bestimmung von Phosphaten und Halogeniden nebeneinander titriert man zuerst deren Summe auf die angegebene Art und dann in einer besonderen Probe das Halogen-Ion allein mit Silbernitrat in saurer Lösung. Sulfat-Ion stört infolge der Fällung von Silbersulfat, wenn es in einer Menge von mehr als

[1] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse. 2. Aufl., II, (1931).

100 mg vorliegt. Calcium und Magnesium sind auch in großer Menge ohne Einfluß auf die Bestimmung. Aluminium und Eisen dürfen höchstens in der Menge von 0,1 Millimol zugegen sein. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 0,2 mg P_2O_5.

A. Eichler.

Die Reduktion des Arsenat-Ions zu Arsenit-Ion kann nach Suzanne Tribalat[1] durch den Zusatz von *Alkaliperrhenal* oder *Perrheniumsäure* erheblich beschleunigt werden, so daß die Bestimmung von Arsenaten auf oxydimetrischem (jodometrischem) Wege keine Schwierigkeiten mehr bereitet. Die von N. S. Poluektov[2] zuerst beobachteten stark katalytischen Eigenschaften der Verbindungen des siebenwertigen Rheniums wurden von der Verfasserin schon zur quantitativen Reduktion der Perchlorsäure mittels Zinn(II)-chlorid benutzt[3]. Das gleiche Reduktionsmittel findet auch Verwendung bei der Reduktion des Arsenat-Ions. Außer Perrheniumsäure kann auch Kaliumjodid oder Ammoniummolybdat als Katalysator dienen, doch ist die erstgenannte den beiden anderen Verbindungen hinsichtlich ihrer Wirkung überlegen. Die Reduktion wird in schwefelsaurer Lösung bei einem in der Nähe von 0 liegenden p_H-Wert durchgeführt und das überschüssige Zinn(II)-salz in ebenfalls saurer Lösung mit Jod zu vierwertigem oxydiert. Nachdem man dann die Lösung auf einen p_H-Wert von 8,3 gebracht hat, kann das Arsenit-Ion mit 0,1 n Jodlösung bestimmt werden. Es ist bei der Durchführung der Bestimmung darauf zu achten, daß die in der Arbeitsvorschrift angegebenen Katalysatormengen nicht unterschritten werden.

Arbeitsvorschrift: In einem 1000 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man zu 25 ml der zu untersuchenden etwa 0,1 n Lösung 7—8 ml 18 n Schwefelsäure, 0,1 ml 0,01 m Alkaliperrhenat- oder Perrheniumsäurelösung oder etwa 0,5 g Kaliumjodid, ferner 15 g Weinsäure und etwa doppelt soviel salzsaurer 0,2 n Zinn(II)-chloridlösung, als zur Reduktion der Arsensäure erforderlich ist[4]. Man hält 10—15 min in leichtem Sieden, läßt dann erkalten und verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen. Nach Zusatz von Stärkelösung läßt man 0,1 n Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zufließen und dann 6 n Natronlauge, bis ein in die Lösung geworfenes Stückchen Lackmuspapier gebläut wird, wozu etwa 60 ml benötigt werden. Nach dem Verdünnen auf 350—400 ml sättigt man die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat und titriert das Arsenition mit 0,1 n Jodlösung. Durch Erwärmen der Lösung auf 30—35° läßt sich die Titration beschleunigen. Die erhaltenen Resultate sind auf etwa 0,2% genau.

A. Eichler.

---

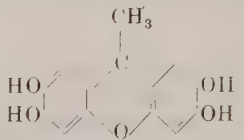
[1] Analytica Chimica Acta **1**, 149 (1947).

[2] Ž. priklad. Chim., (J. angew. Chem.) **9**, 2312 (1936); **11**, 534 (1938); **15**, 695 (1941) (Russisch).

[3] Compt. rend. **222**, 1388 (1946).

[4] Anmerkg. des Ref.: In den Konzentrations- oder Mengenangaben der Originalarbeit liegt wohl ein Irrtum vor, da 10 ml 0,2 n $SnCl_2$-Lösung nicht dem Doppelten von 25 ml 0,1 n AsO_4'''-Lösung entsprechen können.

Zum spezifischen Nachweis von Antimon empfehlen J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys[1] die von P. Wenger, R. Duckert und Cl. Blancpain[2] angegebene Reaktion mit 9 *Methyl*-2,3,7 *trioxy*-6 *fluoron*



kurz *Methylfluoron* genannt. Zur Darstellung des Reagenses benutzen die Verfasser das von Wenger, Duckert und Blancpain[3] modifizierte Verfahren nach C. Liebermann und S. Lindenbaum[4]. Das ein orangerotes Pulver bildende Präparat ist in festem Zustand stabil, nicht aber in äthylalkoholischer Lösung. Die Löslichkeit des unzersetzten Produktes in Äthylalkohol beträgt entgegen den Angaben der anderen Autoren nur 0,095%. Bei der Ausführung der Antimon-Reaktion ist die Verwendung von Filtrierpapier der von Tüpfelplatten oder Reagensgläsern vorzuziehen; auch empfehlen die Verfasser die Verwendung von 1 n Salzsäure statt der bisher vorgeschriebenen Tartratlösung vom p_H-Wert 4. Bei Benutzung von Filtrierpapier, das mit einem Tropfen gesättigter alkoholischer Lösung von Methylfluoron benetzt wird, geben Antimon und Molybdän eine Verfärbung von Gelb nach Rot, Germanium und Zinn eine leichte Orangefärbung. Merkbar stärker wird die Reaktion, wenn man zum Benetzen des Filtrierpapieres salzsaure (1 n) alkoholische Methylfluoronlösung nimmt. Wenn man den Fleck mit einigen Tropfen eines Wasserstoffperoxyd-Salzsäuregemisches behandelt, dann verschwindet die durch Molybdän erzeugte Färbung und die Rotfärbung ist für *dreiwertiges* Antimon spezifisch. Oxydierende Ionen wie die von Gold, Osmium, Cerium, Vanadium, Chrom und Mangan stören die Reaktion. Molybdän(VI) und Germanium (IV) in mehr als der dreifachen Menge gegenüber der des Antimons sollen vermieden werden; die durch Zinn(IV) verursachte schwache Orangefärbung setzt die Empfindlichkeit der Reaktion nur wenig herab. Diese Empfindlichkeit beträgt $10^{5,4}$ ($1 : 2{,}5 \cdot 10^5$).

Benötigte Reagentien:

1. Frisch bereitete 0,17%ige Lösung von Methylfluoron in einer Mischung von gleichen Teilen 2 n Salzsäure und 94%igem Äthylalkohol. Es empfiehlt sich, das Lösen bei 60—70° vorzunehmen.

2. Reagenspapier: Filtrierpapier (Schleicher und Schüll, Nr. 589g) wird mit 1 Tropfen der Reagenslösung betupft und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die betupfte Stelle zeigt einen hellgelben Fleck.

3. Wasserstoffperoxyd-Salzsäuremischung: Diese wird aus Perhydrol und 1 n Salzsäure bereitet, so daß die Säure etwa 6% Wasserstoffsuperoxyd enthält. Diese Lösung ist nicht haltbar.

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 291 (1947).
[2] Helv. Chimica Acta **20**, 362, 437 (1937); Mikrochimica Acta **3**, 13 (1938).
[3] Mikrochimica Acta **3**, 13 (1938).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2731 (1904).

Arbeitsweise: Man betupft den hellgelben Fleck auf dem getrockneten Filtrierpapier mit 1 Tropfen der das Antimon in dreiwertiger Form enthaltenden, etwa 1 n-salzsauren Analysenlösung. Dann behandelt man mit der Wasserstoffperoxyd-Salzsäuremischung. Bei Gegenwart von Antimon (III) entsteht ein roter Fleck.

A. Eichler.

Für den Nachweis von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut gibt D. Bézier[1] charakteristische Reaktionen an, die sich im Rahmen des Verfahrens der qualitativen Analyse ohne Trennungen von G. Charlot und D. Bézier[2] besser verwenden lassen als die früher vorgeschlagenen Reaktionen.

Zum Nachweis von *Arsen* dient die Fällung als Ammoniumarsenmolybdat oder die Entwicklung von Arsenwasserstoff.

Für die erste Reaktion muß etwa vorhandenes As (III) zunächst durch Kochen mit einigen Krystallen Kaliumpersulfat oxydiert werden, dann versetzt man ½ ml Lösung mit ½ ml der üblichen salpetersauren Molybdatlösung, erwärmt auf 60—80° und beobachtet nach 1—2 Minuten. Ein gelber Niederschlag oder eine gelbe Färbung zeigt Arsen an. Grenzkonzentration 10^{-4}. Die Reaktion ist in Abwesenheit von Phosphat und von Kieselsäure spezifisch. Auf Phosphat prüft man nach F. Feigl[3] mit Ammoniummolybdat in Gegenwart von Weinsäure. Kieselsäure wird zu Beginn der Analyse wie üblich abgeschieden.

Die Überführung in Arsenwasserstoff erfolgt zweckmäßig nach C. J. van Nieuwenburg mit Aluminium in alkalischer Lösung, weil die Reduktion in saurer Lösung weniger spezifisch und außerdem überempfindlich ist.

Fünfwertiges Arsen wird zunächst durch Kochen der sauren Lösung mit etwas Bisulfit oder Antimonpulver in dreiwertiges übergeführt.

Hierauf fügt man in einem kleinen Reagensglas zu 10 Tropfen der nicht zu stark salzsauren Analysenlösung 10 Tropfen 2 n Natronlauge und ein Stückchen Aluminium. Man bedeckt das Reagensglas mit einem Stückchen Filtrierpapier, das mit einem Tropfen 25%iger Silbernitratlösung befeuchtet wurde, und erwärmt sehr vorsichtig, wobei sich das Aluminium leicht lösen soll. Wenn dies nicht eintritt, weil die Analysenlösung zu sauer war, fügt man noch einige Tropfen Natronlauge zu. Nach 5—10 min tritt auch bei Gegenwart sehr geringer Mengen von Arsen ein gelber bis schwarzer Fleck im Filtrierpapier auf. Ein Blindversuch ist stets auszuführen.

Die Empfindlichkeit der in dieser Form ausgeführten Reaktion beträgt 1 : 100 000.

Ammoniak muß vor Ausführung der Reaktion entfernt werden, Kupfer (II)-Ion setzt die Empfindlichkeit um das Hundertfache herab und verzögert außerdem die Reaktion etwas. Quecksilber (II)-salze die mit dem Arsenwasserstoff ebenfalls reagieren, werden durch die Behandlung mit Antimonpulver zu Metall reduziert, das nicht stört.

---

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 113 (1947).
[2] Ann. chim. anal. **25**, 90, 114, (1943).
[3] Diese Z. **77**, 299 (1929).

Antimon wird durch den bei Gegenwart von Nitrit in saurer Lösung mit *Rhodamin B* auftretenden violetten Niederschlag nachgewiesen. Wolfram (VI), Vanadium (IV) und Molybdän (VI) zeigen ähnliche Reaktionen. Vierwertiges Vanadium wird durch 1 min langes Kochen mit einem Krystall Persulfat zu Vanadinsäure oxydiert, die nicht mehr stört. Wolframate beseitigt man durch Fällung mit salzsaurer Cinchoninlösung (12,5 g Cinchonin, 50 ml konzentrierte Salzsäure, 50 ml Wasser) unter Kochen. Molybdänsäure wird durch Bildung einer Komplexverbindung mit Oxalsäure unwirksam gemacht. Hierzu gibt man zu einigen Tropfen der Analysenlösung feste Oxalsäure bis zur Sättigung und erhitzt, worauf die Prüfung auf Antimon vorgenommen werden kann.

Arbeitsvorschrift: Auf einer Tüpfelplatte mischt man 1 Tropfen der salzsauren Rhodamin-B-Lösung (0,25 g Rhodamin B + 250 ml konzentrierte Salzsäure + 250 ml Wasser) mit 1 Tropfen 0,5%iger Kaliumnitritlösung und 1 Tropfen der salzsauren Analysenlösung, rührt um und wartet einige Zeit; bei Gegenwart von Antimon tritt eine Violettfärbung oder ein violetter Niederschlag auf. Da die gelbe Farbe des Rhodamins durch das Nitrit allmählich zerstört wird, die violette Verbindung aber beständig ist, wird die Reaktion bei einigem Warten immer deutlicher. Die Grenzkonzentration beträgt $5 \cdot 10^{-5}$.

Die vorstehende Vorschrift ist genau einzuhalten, da sonst Täuschungen durch Violettfärbung der Rhodaminlösung entstehen können.

Zinn wird zunächst durch Kochen der salzsauren Lösung in Zinn (II) übergeführt, das man mit Jod-Kaliumjodid-Stärkelösung nachweist.

Reagens a: 10^{-3} normal: 1 ml 0,1 n Jodlösung mit 12,7 g Jod und 40 g Kaliumjodid im Liter wird mit Stärkelösung versetzt, bis die entstehende Blaufärbung nicht mehr zunimmt. Man setzt noch einige Milliliter davon im Überschuß zu und bringt mit Wasser auf 100 ml.

b: $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ normal: 1 Raumteil von Lösung a wird mit 3 Raumteilen Wasser verdünnt.

Die Lösungen sind nur wenige Tage haltbar.

Arbeitsweise: Auf einer Tüpfelplatte mischt man 1 Tropfen Reagenslösung mit 1 Tropfen der 1—6 n salzsauren Analysenlösung. Bei Gegenwart von Zinn tritt auch in der Grenzkonzentration *sofortige* Entfärbung ein.

In sehr saurem Medium versagt die Reaktion infolge Bildung des komplexen Ions J_2Cl', besonders wenn die Stärkelösung nicht frisch war. Ein Tropfen der verwendeten Reagenslösung darf durch einen Tropfen 6 n Salzsäure nicht entfärbt werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 5:100000 mit Lösung a und 1:100000 mit Lösung b. Die Zinnreaktion wird durch starke Reduktionsmittel gestört, jedoch nicht durch Eisen (II), Vanadin (IV), Antimon (III) und Arsen (III). Bei der Reduktion des vierwertigen Zinns mit Eisenpulver können manche Ionen in eine niedrige und dann unter Umständen störende Oxydationsstufe übergehen. Uran (VI) wird zu Uran (IV), Titan (IV) zu Titan (III) reduziert, die aber in hinreichend saurem Medium mit Jod nur sehr langsam reagieren. Zur Prüfung auf Zinn in Gegenwart von Uran oder Titan mischt man einen Tropfen der reduzierten Lösung mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure und gibt diese Mischung

zu einem Tropfen Reagenslösung. Chrom (III)-Ionen werden nicht reduziert und stören nicht. In Anwesenheit von Wolframsäure entsteht bei der Reduktion mit Eisenpulver eine intensive Blaufärbung durch Wolfram (V) oxyd, welche die Beobachtung der Reaktion unmöglich macht. Wolfram muß deshalb vor der Reduktion wie bei Antimon angegeben durch Kochen mit salzsaurer Cinchoninlösung beseitigt werden. Vanadium und Molybdän stören ebenfalls sehr durch Bildung der gefärbten niederen Wertigkeitsstufen. Man fällt beide mit 2%iger alkoholischer α-Benzoinoximlösung, filtriert nach einigen Minuten und prüft im Filtrat auf Zinn. Vanadin (IV) wird vor der Oximfällung durch Kochen mit einem Krystall Persulfat zu Vanadin (V) oxydiert.

Wismut weist man nach der bekannten Reaktion als Metall durch Reduktion mit Zinn (II)-chlorid in alkalischer Lösung nach.

Auf einer Tüpfelplatte bringt man 1 Tropfen der Analysenlösung mit 1 Tropfen 5%iger Lösung von Zinn(II)-chlorid in 2,5 n Salzsäure zusammen, mischt und fügt 2—3 Tropfen 2 n Natronlauge zu. Der schwarze Niederschlag erscheint sofort oder bei sehr starker Verdünnung nach einigen Sekunden.

Empfindlichkeit: 1 : 10000.

Quecksilber wird vor der Prüfung auf Zinn durch Kochen mit Antimonpulver beseitigt. Blei fällt mit alkalischer Zinn (II)-chloridlösung ebenfalls als Metall aus, doch so langsam, daß die Beobachtung der Wismutreaktion nicht behindert wird. Bezüglich der Elemente, welche durch die Bildung von Hydroxydniederschlägen stören können, ist folgendes zu bemerken.: Kupfer, Nickel und Eisen können durch den Zusatz von 1 Tropfen 10%iger Kaliumcyanidlösung vor der Zugabe der Natronlauge in nicht oder kaum störende Komplexverbindungen übergeführt werden. Kobalt wird in Gegenwart von Kaliumcyanid zu intensiv gelb gefärbter Kobalt (I)-cyanidverbindung reduziert, die bei Konzentrationen von über 0,1 Grammion/l die Beobachtung der Wismutreaktion unmöglich macht. Bei dieser und höheren Kobaltkonzentrationen kann man also kein Cyanid zur Maskierung anderer Ionen verwenden. Mangan (II)-Ionen stören nicht, wenn die Reaktion in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt wird, da der gebildete Mangan (II)-hydroxydniederschlag sehr hell gefärbt ist. Bis zur Konzentration von 0,1 Grammion/l stört auch Chrom nicht. A. Eichler.

Zwei Methoden zur Bestimmung von Vanadium in Ferrovanadium beschreibt B. E. Jaboulay[1].

Bei der 1. Methode wird V_2O_5 durch Ferrosulfat in geringem Überschuß zu V_2O_4 reduziert. Der Überschuß von $FeSO_4$ wird durch Ammoniumpersulfat zerstört. Der Gehalt an Vanadium wird dann durch Titration mit 0,1n $KMnO_4$-Lösung, das V_2O_4 in V_2O_5 überführt, ermittelt.

Man löst die Probe in einem Säuregemisch von Schwefelsäure (15 ml), Phosphorsäure (5 ml), Salpetersäure (2 ml) und Wasser (28 ml), verdünnt nach Auflösung auf 100 ml und versetzt mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung. Nach

[1] Chim. analyt. **31**, 10 (1949).

dem Abkühlen reduziert man die Vanadinsäure durch Zugabe von ungefähr 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung unter Zufügen eines Überschusses von etwa 1 ml dieser Lösung. Hierauf werden 0,5 g Ammoniumpersulfat, gelöst in 50 ml Wasser, zugefügt. Nach 1 min titriert man mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung.

Nach der 2. Methode wird das Vanadium zunächst mit etwa 0,1 n $KMnO_4$-Lösung in geringem Überschuß zu V_2O_5 oxydiert. Der Überschuß wird durch Diphenylaminsulfonsäure (aus zugefügtem Barium-Diphenylaminsulfonat), die zugleich als Indicator dient, zerstört. Der Vanadium-Gehalt wird durch Titration mit 0,1 n $FeSO_4$-Lösung ermittelt. Unmittelbar nach der vollständigen Reduktion des V_2O_5 zu V_2O_4 schlägt der Indicator von violett nach grün um. Die zu titrierende Lösung soll 20 ml H_2SO_4 + 5 ml H_3PO_4 in 180 ml enthalten.

Die Lösung der Probe in Säure wird gekocht, um eine möglichst große Menge Vanadin zu Vanadinsäure zu oxydieren. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 100 ml wird die noch warme Lösung mit Permanganat-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Nach dem Abkühlen versetzt man die noch rote Lösung mit 0,6 ml 0,4%iger Lösung von Bariumdiphenylaminsulfonat. Man läßt 8 bis 10 min stehen und titriert dann mit schwefelsaurer 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung. Die Lösung des Diphenylaminsulfonats muß genau gemessen werden.

Die beiden Verfahren geben auf wenige Hundertel Prozente übereinstimmende Resultate. F. Meyer-Wildhagen.

Zur Verbesserung der oxydimetrischen Bestimmung von Niobium machen H. B. Knowles und G. E. F. Lundell[1] folgenden Angaben: Die bisherigen Mißerfolge beruhen auf ungenügender Reduktionsdauer und ungenügendem Zinküberschuß. Die zu reduzierende Lösung soll 20 Vol.%, mindestens aber 15 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure enthalten. Bei richtiger Reduktion wird die Lösung hell und bekommt eine amethystähnliche Färbung. Die Gegenwart geringer Mengen Bernsteinsäure, wie sie zur Verhütung von Hydrolyse zugefügt werden, ist ohne schädlichen Einfluß. Sehr wesentlich ist zur Erzielung vollständiger Reduktion des fünfwertigen Niobiums die Dauer der Berührung seiner Lösung mit dem amalgamierten Zink, die Menge und Konzentration des Niobiums und die Menge des wirksamen Zinks. 25 min werden als die Regel angegeben, die nur bei sehr geringen Mengen an Niobium unterschritten werden darf. Als günstigste Reduktionstemperatur wurde 65° ± 5° festgestellt. Die Verfasser verwendeten Jones-Reduktoren mit nicht ganz 2,5 cm im Durchmesser betragenden Zinkamalgamsäulen bei 46 und 84 cm Länge. Die Konzentration an Niobium(V)-oxyd sollte beim kürzeren Reduktor 0,8 mg/ml, beim längeren 1,0 mg/ml nicht überschreiten.

Arbeitsvorschrift: 1. Amalgamierung des Zinks. 1,000 g möglichst eisenfreies Zink der Korngröße 20 Maschen pro Zoll werden in einer starken, weithalsigen Flasche mit 500 ml 2%iger wäßriger Quecksilber(II)-chloridlösung 45—60 sec lang geschüttelt. Dann dekantiert man die Quecksilberchloridlösung, wäscht das Zink 5mal mit destilliertem Wasser aus und schüttelt es mit 500 ml stark verdünnter Schwefelsäure (1 + 99). Nach dem Abgießen der Säure wäscht man das Zink gründlich mit destilliertem Wasser und bewahrt es unter Wasser, dem man einige Tropfen

[1] J. Res. **42**, 405 (1949).

Salzsäure zufügt, auf. Bei wiederholtem Gebrauch verliert das so amalgamierte Zink seine Wirksamkeit.

2. Ausführung der Bestimmung. Eine Probe von bis zu 300 mg Niobium(V)-oxyd wird in einem bedeckten Quarztiegel mit 3—5 g Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein bedecktes 250 ml-Becherglas, gibt 20 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und erwärmt bis zur vollständigen Lösung der Schmelze. Zu der erkalteten Lösung gibt man 1—2 ml, mit 100 ml Wasser verdünntes 30%iges Wasserstoffsuperoxyd und wäscht Tiegel und Deckel ab. Nun fügt man 20 ml, auf 200 ml verdünnte, konzentrierte Schwefelsäure, sowie 2 g Bernsteinsäure zu und erwärmt unter Umrühren, bis die Bernsteinsäure gelöst ist. Die so vorbereitete Lösung wird im 84 cm-Reduktor reduziert, nachdem man zuvor dessen Zinksäule mit heißer 1 : 19 verdünnter Schwefelsäure und dann mit 90° heißem destilliertem Wasser gereinigt hat. Den Rezeptor beschickt man mit 3fachem Überschuß an Eisen(III)-sulfatlösung. In den Reduktor gibt man jetzt 100 ml 1 + 4 verdünnte Schwefelsäure von 65° ± 5° und läßt, die Saugwirkung der vorausgehenden Flüssigkeitssäulen ausnützend, nacheinander die Niobiumlösung, 150 ml 1 + 4 verdünnte Schwefelsäure, die 1% Bernsteinsäure enthält, und zum Schluß 200—250 ml kaltes Wasser pausenlos durchfließen. Bis auf das Wasser sollen die Flüssigkeiten 65° ± 5° heiß sein; die gesamte Durchlaufzeit soll mindestens 25 min betragen. Der Rezeptor wird unterdessen durch Einstellen in Eiswasser gekühlt. Nach Abnehmen des Rezeptors und Auswaschen des Ablaufrohres gibt man zur reduzierten Lösung 10 ml 85%ige Phosphorsäure und titriert mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung gegen Orthophenanthrolin als Indikator. 1 ml 0,1 n Permanganatlösung entspricht 6,6455 mg Niobium(V)-oxyd. Ein blinder Versuch mit denselben Reagenzienmengen ist durchzuführen. Zur Beseitigung etwa vorhandener reduzierender Verunreinigungen gibt man zu jeder der sauren Waschflüssigkeiten in der Hitze Kaliumpermanganatlösung bis zur eben bleibenden Rötung. A. Eichler.

Eine neue empfindliche Tüpfelreaktion auf Sulfite beschreiben R. Belcher und G. Ingram[1]. Ausgehend von der von F. Ephraim[2] sauer
für den Vanadin-Nachweis herangezogenen Reaktion $V^{+5} + Fe^{+2} \rightleftharpoons$ basisch
$V^{+4} + Fe^{+3}$ lassen die Verfasser das aus dem Sulfit frei gemachte Schwefeldioxyd auf Ammoniummetavanadat einwirken, welches zu vierwertigem Vanadium reduziert wird und als solches in alkalischem Medium Eisen (III)-ion reduziert. Das entstehende Eisen (II)-Ion wird dann mit einem geeigneten empfindlichen Reagens wie α-Dimethylglyoxim, o-Phenanthrolin oder Dipyridyl nachgewiesen. Thiosulfat-, Sulfid- und Nitrit-Ionen geben dieselbe Reaktion; die beiden ersten können aber durch Quecksilber (II)-chlorid, Nitrit-Ion durch Anilinhydrochlorid unwirksam gemacht werden. Mit der beschriebenen Reaktion können noch 4 γ Sulfit-Ion nachgewiesen werden.

Ausführung der Reaktion: 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung oder ein kleiner Teil der Substanz wird in ein Feigl-Krumholz-Gasreaktionskölbchen[3]

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 417 (1947).

[2] Helv. Chim. Acta **14**, 1266 (1931); vgl. diese Z. **98**, 141 (1934).

[3] Feigl, F., u. P. Krumholz: Mikrochemie, Pregl-Festschrift **1929**, 83; Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 3. Aufl., S. 153 (1938).

gebracht; mit dem Ende des hineinragenden Reagensträgers nimmt man 1 Tropfen 2%iger Ammoniumvanadatlösung auf. Dann gibt man 2 Tropfen 2n Schwefelsäure zur Substanz und verschließt das Kölbchen. Nach 2—3 min langem Erwärmen spritzt man den am Reagensträger hängenden Tropfen auf Tüpfelpapier und versetzt mit 1 Tropfen 2%iger Eisen(III)-chloridlösung sowie mit 1 Tropfen ammoniakalischer Dimethylglyoximlösung. Eine kirschrote Färbung, die als roter Ring um den Eisen(III)-hydroxydniederschlag erscheint und nach 2—3 min wieder verschwindet, zeigt die Gegenwart von Sulfiten an. Sind auch Sulfide oder Thiosulfate zugegen, dann gibt man 1 Tropfen gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung zu und läßt 1—2 min stehen. Nitrite werden durch Versetzen mit 1 Tropfen gesättigter Anilinhydrochloridlösung ausgeschaltet.

A. Eichler.

Eine Tüpfelreaktion auf Molybdän und Kupfer mit o-Oxyphenylfluoren (9 Phenyl-2, 2′, 3, 7-Tetraoxyfluoren) teilen J. Gillis, A. Claeys und J. Hoste[1] mit. Das nach den Angaben von C. Liebermann und S. Lindenbaum[2] hergestellte Reagens ist eine in Alkohol leicht lösliche Substanz von rotbrauner Farbe mit lebhaftem Grünschimmer.

Zur Durchführung der Reaktion auf *Molybdän* bringt man auf Tüpfelpapier 1 Tropfen einer 0,1%igen Lösung des Reagenses in Äthylalkohol und läßt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Nach Auftragen von 1 Tropfen der n salzsauer gemachten Analysenlösung gibt man 1—2 Tropfen 20%iger, 0,5 n salzsaurer Kaliumfluoridlösung und endlich 2—3 Tropfen 0,5 n Schwefelsäure zu. Bei Gegenwart von sechswertigem Molybdän entsteht eine karminrote Färbung, während im blinden Versuch nur Gelbfärbung beobachtet wird.

Durch den Zusatz des Kaliumfluorids schlägt eine sonst mit Eisen, Arsen und Antimon auftretende Färbung nach Gelb um, während die durch Molybdän hervorgerufene Rotfärbung damit noch vertieft wird. Kupfer, das an sich keine Reaktion geben würde, ruft nach Kaliumfluoridzusatz eine starke indigoviolette Färbung hervor, die aber durch die Zugabe der Schwefelsäure in eine gelbe umschlägt. Störend wirkt nur Gold durch starke Braunfärbung und die oxydierenden Cerium (IV)-, Chromat- und Permanganat-Ionen. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt $10^{-4,5}$ ($1:3 \cdot 10^4$).

Zum *Kupfer*-Nachweis führt man die Reaktion auf einer Tüpfelplatte durch und setzt Wasserstoffsuperoxyd zu. Kupfer gibt unter diesen Umständen einen Niederschlag, Molybdän nur eine Rosafärbung. Kobalt würde einen braunen Niederschlag bilden, doch kann dies durch Zusatz von Kaliumtartrat verhindert werden. Außer Molybdän verursacht auch Palladium Rosafärbung, aber keinen Niederschlag.

Gold und Rubidium bilden braune Niederschläge, stören also sehr, während in Gegenwart von Platin nur die bekannten Krystalle von Kaliumhexachloroplatinat auftreten. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist ebenso groß wie die auf Molybdän.

Auf eine Tüpfelplatte bringt man 1 Tropfen der *neutralen* zu prüfenden Lösung, 1 Tropfen Kaliumfluoridlösung (5 g KF + 5 ml H_2O + 0,4 ml 6 n Salz-

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 421 (1947).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1177 (1904).

säure), dann 1 Tropfen einer Mischung von Kaliumtartratlösung und Wasserstoffperoxyd (5 g K-tartrat gelöst in 20 ml 10%iger Wasserstoffperoxydlösung) und endlich 1 Tropfen der 0,1%igen Reagenslösung. Nur Kupfer gibt unter diesen Bedingungen einen indigofarbigen Niederschlag, dessen Farbe allmählich in Violett übergeht.

A. Eichler.

Untersuchungen über die Maskierung der Reaktionen des Molybdat-, Wolframat- und Vanadat-Ions durch Wasserstoffperoxyd führten F. Feigl und J. D. Raacke[1] zu folgenden Ergebnissen: *Ammoniummolybdatlösungen*, die mit einem reichlichen Überschuß an Wasserstoffperoxyd versetzt sind, geben in *essigsaurer Lösung* keine Fällung mit Barium-, Quecksilber (II)-, Blei (II)-und Silber-Ion oder mit o-Oxychinolin. In *mineralsaurer* Lösung tritt keine Fällung mehr ein mit Benzoïnoxim, Nitron, Eisen (II)-α, α′-Dipyridylsulfat, Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Tetrabase), Benzidin, Hexamethylentetramin und Phosphaten. In heißer, *neutraler* Lösung unterbleibt die Fällung mit Methylenblau.

Mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd versetzte *Natriumwolframatlösungen* geben mit Barium- und Silber-Ion in essigsaurer Lösung keine Fällung; mit Bleiacetat tritt nur eine leichte Trübung auf, welche beim Erwärmen verschwindet. In neutraler oder schwach mineralsaurer Lösung bleibt die Fällung mit den Chlorhydraten von Nitron, Cinchonin, Benzidin und Benzoïnoxim aus; auch die *Fällung von Wolframsäure selbst* durch starke Mineralsäuren *wird verhindert.*

Natriumvanadatlösungen mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd geben in saurer Lösung mit den Chlorhydraten von Nitron und Tetrabase nur eine dunkelrote Färbung. In essigsaurer Lösung werden *Blei-, Silber- und Quecksilber (II)-Ionen gefällt.* (Unterschied von anderen Persäurebildnern.)

Bemerkenswert ist das Verhalten von *Bleimolybdat*, das in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd nicht ausfällt; wenn es aber einmal, in Abwesenheit von Wasserstoffperoxyd, abgeschieden ist, läßt es sich durch dessen Zusatz nicht mehr in Lösung bringen. Die Verfasser deuten diese Erscheinung dahin, daß das Bleimolybdat nicht oder doch nur in so geringem Maße dissoziert, daß die für die Bildung von Permolybdat-Ion MoO_5'' nötige Konzentration nicht erreicht wird. Ebenso verhalten sich die Salze der *Phosphormolybdänsäure* mit Ammonium, Kalium, Rubidium und Caesium. Die Fällung von Phosphormolybdänsäure mit Alkaloiden unterbleibt bei Wasserstoffperoxydzusatz nur bei sehr niedriger Konzentration an Alkaloiden (0,8 mg%). Die Fällung von *Silicomolybdänsäure* im Alkaloiden und Hexamethylentetramin, die selektive Reaktion von *Silicowolframsäure mit Caesium*[2] und die Fällung von *Phosphorwolframsäure* mit Ammonium, Rubidium oder Caesium werden durch Wasserstoffperoxyd

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 317 (1947).

[2] O'Leary, W. J., u. J. Papisch: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 110 (1934).

nicht beeinträchtigt. Für die *Bestimmung von Sulfat neben viel Alkaliwolframat* ist von Bedeutung, daß Bariumwolframat in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd nicht ausfällt; durch Mineralsäuren wird Wolframsäure abgeschieden. A. Eichler.

Über die Bestimmung von Uranium *neben Cerium (III), Thallium (I), Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber (II) und Kaliumeisen(III)cyanid mittels Isatin-β-oxim* haben V. Hovorka und Z. Holzbecher[1] in Verfolgung früherer Arbeiten von V. Hovorka *und Mitarbeitern*[2] Untersuchungen angestellt. Bei der Trennung des Uraniums von anderen Metallen mit Isatin-β-oxim werden drei Gruppen von Metallen unterschieden. Erstens solche, welche die Trennung nicht stören; hierzu gehören Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Mangan, Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel. Dazu kommen auf Grund der neuen Untersuchungen noch Thallium(I) und, sofern man in der Kälte fällt, Cerium(III). Zur zweiten Gruppe gehören Silber, Quecksilber(II), Blei und Kupfer, welche in acetatgepufferter Lösung mit Isatin-β-oxim ebenfalls unlösliche Verbindungen bilden. Die dritte Gruppe umfaßt Metalle, welche in gepufferter Lösung basische Salze oder Hydroxyde bilden und dadurch mit ausfallen; es sind dies Eisen(III), Aluminium, Cerium(IV), Titan(IV), Zirkonium usw.

Als Fällungsmittel benutzen die Verfasser eine 1%ige Lösung von aus Alkohol umkrystallisiertem Isatin-β-oxim in einer Mischung von gleichen Teilen Äthylalkohol und Wasser. Als Waschflüssigkeit dient die mit dest. Wasser auf das Zwanzigfache verdünnte Fällungsflüssigkeit. Die Pufferlösung besteht aus 10%iger wäßriger Natriumacetatlösung. Das Uranium wird als wäßrige Lösung von 9 g Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ im Liter zugegeben. Die Versuche mit Kaliumeisen(III)-cyanid dienten dem Zweck, über diese Verbindung eine Trennung des Uraniums von Eisen zu erreichen. Das geglühte Uranoxyd war dabei aber stets etwas gelb bis orange gefärbt und die Resultate fielen bei 6—128 mg U_3O_8 um bis zu 0,7 mg zu hoch aus.

Zur Fällung des Uraniums neben Silber, Blei und Kupfer überführt man diese mit überschüssigem Natriumthiosulfat in Thiosulfatkomplexverbindungen. Dabei verursachen Silber und Blei durch Bildung von Sulfiden infolge Zersetzung der Thiosulfatverbindungen etwas zu hohe Ergebnisse. Ist aber auch Kupfer zugegen, dann wird die Zersetzung so sehr verlangsamt, daß die Ergebnisse mit den theoretischen nahezu übereinstimmen. Die Trennung des Uraniums von Quecksilber(II)-salzen gelingt, wenn man diese mittels eines Überschusses von Natriumchlorid oder besser noch von Calciumchlorid in die Tetrachloromercurat-Verbin-

[1] Coll. czechoslov. chem. Commun. **14**, 40 (1949).

[2] Hovorka, V. u. V. Sýkora: Rozpr. Čes. akad. **47**, č. 24, 25 (1937); Hovorka, V., u. J. Voříšek: Rozpr. Čes. akad. **49**, č. 4 (1939); Hovorka, V., u. J. Voříšek: Chemické listy **34**, 55 (1940); Hovorka, V., u. V. Sýkora: Chemické listy **32**, 241 (1938); Hovorka, V., u. J. Macek: Rozpr. Čes. akad. **53**, č. 18 (1943); Hovorka, V., J. Sýkora, u. J. Voříšek: Chimie analytique **29**, 268 (1946).

dung mit dem komplexen Ion $(HgCl_4)''$ überführt. Die zur Maskierung von Eisen(III), Aluminium, Titan(IV) und Zirkonium dienenden Verbindungen wie Tartrate, Citrate, Fluoride, Sulfosalicylate, Rhodanide führen auch Uranylverbindungen in zum Teil sehr stabile Komplexverbindungen über. Außerdem geben einige dieser Substanzen, so z. B. Mannit, Glycerin usw. Anlaß dazu, daß sich der Uraniumisatinoxim-Niederschlag in sehr feindisperser Form abscheidet und einen beträchtlichen Anteil an Eisen(III)-salzen mitführt.

Von großem Einfluß ist die Qualität des Filtermaterials. Namentlich bei der Trennung von Cerium adsorbieren manche Sorten merkliche Mengen davon. Besser als Papierfilter eignen sich Porzellanfiltertiegel der Qualität „Berlin A_1".

Ausführungsbeispiele: 1. Bestimmung von Uranium neben dreiwertigem Cerium. Die 0,005—0,1275 g U_3O_8 und bis zu 0,2 g Cerium — als wäßrige Lösung mit 12,4 g Cerium(III)-nitrat $Ce(NO_3)_3$-6 H_2O im Liter zugegeben — enthaltende Lösung mit einem Volumen von 30—100 ml wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 5—10 ml 10%iger Natriumacetatlösung und dann mit der erforderlichen Menge Reagenslösung versetzt. Nach $^1/_4$stündigem Absitzenlassen wird filtriert, mit 100—200 ml Waschflüssigkeit ausgewaschen, verascht, geglüht und als U_3O_8 gewogen. — *2. Bestimmung von Uranium neben Blei.* Die Lösung enthielt in 30—100 ml 0,005—0,1280 U_3O_8 und bis zu 0,1 g Blei als Nitrat. Nach Zusatz von 5—20 ml Pufferlösung und 5—45 ml 10%iger Natriumthiosulfatlösung werden bei gewöhnlicher Temperatur 5—30 ml Fällungsmittel zugegeben. Nach $^1/_4$ Std wird filtriert, mit 150 ml Waschflüssigkeit ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen. Eine schon vor dem Filtrieren einsetzende leichte Trübung infolge Bildung von Bleisulfid erhöht die Auswage nur um einige Zehntelmilligramm. — *3. Bestimmung von Uranium neben zweiwertigem Quecksilber:* Die 0,005—0,128 g U_3O_8 und 0,05—0,1 g Quecksilber als Nitrat enthaltende Lösung wird mit 45 ml 15%iger Natriumchloridlösung oder 5—10 ml 30%iger Calciumchloridlösung, die beide neutralisiert sein müssen, versetzt. Es folgen 5—15 ml Pufferlösung, worauf man die Lösung erwärmt. In die heiße Lösung gibt man 5—30 ml Fällungsflüssigkeit und läßt 3 Std stehen. Den filtrierten Niederschlag wäscht man zuerst mit 25 ml 15%iger Natriumchloridlösung, dann mit 100—150 ml Waschflüssigkeit und behandelt ihn wie angegeben weiter. Die Abweichungen vom theoretischen Ergebnis betrugen bei 16 Versuchen höchstens 0,3 mg. A. Eichler.

Kleine Mengen von Chlorat bis herab zu 10 γ bestimmt G. Charlot[1] durch *Titration mit eingestellter Helianthinlösung* (Methylorange). Persulfate, Permanganate, Hypochlorite, Chlorite, elementares Brom, Wasserstoffperoxyd, Salpetersäure und Nitrate in hohen Konzentrationen, sowie Cer(IV)-Ionen dürfen nicht zugegen sein, wogegen Dichromate und Perchlorate nicht stören.

Zur Bereitung einer eingestellten Helianthinlösung versetzt man eine 0,01%ige wäßrige Helianthinlösung mit 1 Tropfen Natronlauge und filtriert nötigenfalls. Mit dieser Lösung titriert man in der nachstehend angegebenen Art eine Lösung mit 0,100 g Natriumchlorat im Liter.

Arbeitsvorschrift: Zu der zu titrierenden Chloratlösung fügt man $^1/_3$ ihres Volumens konzentrierter Salzsäure (12 n) und erwärmt. Man läßt jetzt die Methyl-

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 314 (1947).

orangelösung zufließen, die sich erst langsam, bei stärkerem Erwärmen schneller entfärbt. Nach der Entfärbung läßt man wieder Methylorange zufließen und setzt dies fort, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehenbleibt.

Die auf etwa 3% genaue Bestimmung läßt sich durch Aufstellung einer Eichkurve verfeinern. Die günstigste Konzentration für die Titration ist 10—100 γ/ml Natriumchlorat. A. Eichler.

Zur elektrometrischen Titration von Mangan mit Kaliumpermanganat nach der Formel $4\,Mn^{\cdot\cdot} + 15\,H_2P_2O_7'' + MnO_4' + 8\,H^{\cdot} = 5[Mn(H_2P_2O_7)_3]''' + 4\,H_2O$ ersetzen G. Goffart, G. Michel und Th. Pitance[1] die potentiometrische Anordnung von J. J. Lingane und R. Karplus[2] durch eine sehr einfache amperometrische Einrichtung. Diese besteht aus einem Silberdraht von beliebig großer Oberfläche, einem zur Spirale aufgewickelten Platindraht von 0,05 cm Durchmesser und 10 cm Länge als Elektroden und einem Zeigergalvanometer als Meßinstrument. Das Galvanometer soll eine Empfindlichkeit von 0,25—1 Mikroamp. pro Millimeter, einen Widerstand von 250—2000 Ω und eine Periode von unter 3,5 sec haben. Die Platinelektrode wird mit der positiven, die Silberelektrode mit der negativen Klemme des Galvanometers verbunden. Beim Schließen des Stromkreises schlägt die Galvanometernadel zuerst stark aus, kehrt dann aber allmählich in einen Gleichgewichtszustand zurück, der einer Stromstärke von etwa 1 Mikroamp. entspricht. Solange der Titrationsendpunkt nicht erreicht ist, bleibt die Stromstärke sehr klein. Von großem Einfluß ist der p_H-Wert der zu titrierenden Lösung. Der Komplex $[Mn(H_7P_2O_7)_3]'''$ ist nach J. J. Watters und J. M. Kolthoff[3] zwischen den p_H-Werten 2 und 5 stabil; bei einem p_H-Wert von über 8 überwiegt das Ion HP_2O_7'''. Zwischen p_H 5 und p_H 8 ist die kathodische Polarisation praktisch vollständig, solange kein Permanganat-Ion im Überschuß vorhanden ist. Aus diesen und einigen weiteren Überlegungen halten die Verfasser einen p_H-Wert zwischen 5 und 8 für den geeignetsten, sofern ein hinreichend großer Pyrophosphatüberschuß vorhanden ist. Stoffe, die Permanganat reduzieren oder Mangan (II) oxydieren, stören. Dazu gehören Nitrit-, Sulfit- und Chromat-Ionen sowie freies Chlor. Dasselbe gilt für Stoffe, die als kathodische Depolarisatoren wirken, wie z. B. Jod. Dagegen haben die üblichen Begleitmetalle in Mineralien und Legierungen keinen störenden Einfluß auf die Bestimmung. Vanadium wird unter den Titrationsbedingungen durch Mangan (II)-Ionen teilweise von der fünfwertigen zur vierwertigen Oxydationsstufe reduziert und durch Pemanganat nur langsam wieder oxydiert. Dies äußert sich bei der Messung in starken, aber vorübergehenden Ausschlägen der Galvanometernadel kurz vor dem Endpunkt. Bei einem p_H-Wert von 8 störten aber selbst 500 mg Vanadium, als Ammoniummeta-

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 393 (1947).

[2] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 191 (1946); vgl. diese Z. **128**, 338 (1948).

[3] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **15**, 8 (1943); **16**, 187 (1944); vgl. diese Z. **128**, 340 (1948).

vanadat zugegeben, die Bestimmung nicht. Bei einer in Gegenwart von 250 mg Vanadium bei einem p_H-Wert von 6 durchgeführten Bestimmung zeigte das Galvanometer dauernd einen Strom von 2 Mikroamp. an, der aber die Endpunktsanzeige nicht beeinflußte. Die Verfasser führen das Auftreten des Stromes auf eine Depolarisationswirkung des Vanadat-Ions zurück.

Arbeitsvorschrift: Die salz- oder salpetersaure Lösung der Substanz wird zur Entfernung von etwa vorhandenem Chlor, nitrosen Gasen oder dgl. zum Sieden erhitzt; bei Verwendung von Salpetersäure gibt man 1 g Harnstoff oder Amidosulfonsäure zu. Die zur Messung gelangende Flüssigkeitsmenge soll 50—100 ml betragen und kann 0,002—0,100 g Mangan enthalten. Man läßt sie in 200—300 ml gesättigte Natriumpyrophosphatlösung fließen und bringt den intermediär ausfallenden Niederschlag durch starkes Rühren oder nötigenfalls erneuten Pyrophosphatzusatz in Lösung. Durch Zusatz von Salzsäure oder Natronlauge wird der p_H-Wert der Lösung unter Verwendung von Indikatorpapier auf 6,0—8,0 gebracht. Enthält die Lösung jetzt noch keine Chlor-Ionen, fügt man 2 g Natriumchlorid zu.[1] Dann läßt man je nach dem Mangangehalt 0,002—0,02 n Kaliumpermanganatlösung zufließen. Während der Messung ist gutes Rühren erforderlich, insbesondere, damit kein Permanganat an die Platinelektrode kommt, und dadurch störende Galvanometerausschläge verursacht. Gegen Ende der Messung zeigt die Galvanometernadel stärkere Ausschläge, kehrt aber immer wieder in die Anfangslage zurück. Der Endpunkt der Titration wird durch eine dauernde Abweichung angezeigt. Der Permanganatzusatz darf mit Beginn der größeren Schwankungen der Nadel nur noch tropfenweise erfolgen. Durch Zusatz eines weiteren Tropfens Permanganatlösung muß sich nach Erreichung des Endpunktes der Zeigerausschlag erhöhen. 1 Tropfen 0,02 n Permanganatlösung im Überschuß ruft einen etwa 10 Mikroampere entsprechenden Ausschlag hervor. Die Resultate stimmen sehr genau mit den auf anderem Wege gefundenen Werten überein. A. Eichler.

Für die spektralanalytische Bestimmung von Blei, Antimon, Eisen und Zink in Bronze und Rotguß kann nach G. Maassen[2] meist die Kupferlinie 2768,9 als Vergleichslinie für das leitprobenfreie Verfahren herangezogen werden, was bedeutende Zeitersparnis mit sich bringt. Nachstehend sind die zu verwendenden Linienpaare und die für die Bestimmung geeigneten Gehalte der Metalle angegeben:

Pb 2663,2/Cu 2768,9	0,7—5,0% Pb,
Sb 2528,6/Cu 2768,9	0,1—0,6% Sb,
Fe 2739,6/Cu 2768,9	0,05—0,6% Fe,
Zn 2770,9/Cu 2868,9	1,5—9% Zn.

Für kleine Bleigehalte (0,03—0,3%) verwendet man besser das Linienpaar Pb 2833,1/Cu 2882,9.

Die Antimonlinie 2528,6 fällt mit einer empfindlichen Siliciumlinie zusammen, man kann sie also nur in siliciumfreien Legierungen zur Antimonbestimmung benutzen. In siliciumhaltigen Proben empfiehlt

[1] Dieser Zusatz dient dazu, ein definiertes (Ag-AgCl) Potential der Silberelektrode zu erhalten.

[2] Z. Erzbergbau **2**, 103 (1949).

sich die Verwendung des Linienpaares Sb 2528,5/Cu 2489,6, für das der Verfasser aus 256 Aufnahmen einen mittleren Einzelfehler von $\pm$ 0,028% Sb errechnet.

Die Untersuchungen wurden mit dem U.V.-Spektrograph „Q 12" der Firma Zeiss ausgeführt; noch bessere Ergebnisse sind mit dem Modell „Q 24" zu erzielen. In der Originalarbeit sind alle Einzelheiten der Arbeitsweise genau beschrieben. URSULA FELDMANN.

Für die spektralanalytische Untersuchung sehr kleiner Stahlproben gibt L. G. YOUNG[1] neue Methoden in der Befestigung der Probe und in der Auswertung der Spektrogramme an. Die Substanz wird mechanisch auf die vorbereitete Oberfläche eines Silberstabes gepreßt, der in dem tieferen Elektrodenhalter befestigt ist. Die Probe wird zunächst dem Funken und dann der Bogenentladung ausgesetzt. Das Spektrogramm wird durch eine neuartige innere Vergleichsmethode ausgewertet. Dabei wird die Intensität einer Linie eines Elements bezogen auf die Intensität einer Reihe von naheliegenden Eisenlinien.

Für eine Stahlprobe von 5 mg erhält man in einer Stunde genügend genaue Ergebnisse.

Als Spektrograph wurde der „Q 24" der Firma Zeiss benutzt. Einzelheiten der Bedingungen:

Funkenspektrum:

Spaltbreite 0,010 mm; Spaltlänge 2,0 mm; Abstand der Elektroden vom Spalt 20,0 cm; Funkenöffnung 1,0 mm; Angelegte Spannung 15,000 peak; Zugefügte Kapazität 0,005 μ F; Obere Elektrode 99,95%iger Silberstab, 0,64 cm ($^1/_4$ in) Durchmesser, zugespitzt zu einem Kegel (80°); Untere Elektrode: Probe, auf einen Silberstab gepreßt, mit horizontaler Oberfläche; Photographische Platte Ilford, gewöhnlich; Belichtungsdauer 20 sec.

Bogenspektrum:

Hauptspannung 120 d. c.; Stromstärke 3,0 A; Belichtungsdauer 15 sec.

Die Spektrogramme wurden zunächst im Spektrenprojektor von HILGER (20fache Vergrößerung) geprüft. Die in kleinen Mengen vorhandenen Elemente werden im Bogenspektrum festgestellt. Die Intensität der Spektrallinien im Funkenspektrogramm wurde mit Hilfe eines Mikrophotometers von Zeiss festgestellt, das mit einer 21fachen Vergrößerung bei einer Spaltbreite von 0,25 mm und einer Spaltlänge von 2,0 cm arbeitet. Bei Benutzung der Intensitätsskala kann diese direkt abgelesen werden. Beim Mikrophotometer von HILGER muß man die Intensität berechnen durch die Beziehung log eingesandtes/durchgegangenes Licht. Man trägt in einer Kurve Intensität gegen Prozentgehalt des Elements auf, indem man zunächst die Indexwerte benutzt. Dann kann man später den jeweiligen Prozentsatz ablesen. Die Indexwerte werden bestimmt als die Menge des Elements, die bei einer ausgewählten Linie die gleiche Intensität hervorruft wie die der dazugehörigen Eisenlinie. Diese Werte

[1] The Engineer, London, **187**, 589 (1949).

sind ziemlich weitgehend unabhängig von kleinen Variationen in Belichtungszeit, Plattensorte und Entwicklung, aber abhängig von den benutzten Instrumenten.

Die Genauigkeit der Methode genügt dem Zwecke der Identifizierung eines Stahls. URSULA FELDMANN.

Eine umfassende Übersicht über die in metallurgischen analytischen Laboratorien gebräuchlichen colorimetrischen Analysenmethoden bringt L. SILVERMAN[1]. Diese Zusammenstellung bezieht sich auf Eisen und Stahl, Ferro, und hochbeständige Nickel-Kobalt-Chromlegierungen sowie auf Nichteisenlegierungen und umfaßt 30 Elemente. Den einzelnen, sehr kurz gehaltenen Arbeitsvorschriften sind entsprechende Literaturangaben beigefügt. A. EICHLER.

Als Tüpfelreaktion auf Kobalt verwendet CL. DUVAL[2] die zuerst von J. FIELD[3] beobachtete Tatsache, daß beim Versetzen von Kobaltsalzen mit Natriumhydrogencarbonat und Wasserstoffperoxyd eine klare smaragdgrüne Lösung entsteht. Die Verbindung, welche die Grünfärbung verursacht, ist nach früheren Untersuchungen des Verfassers[4] das *Tricarbonatokobaltat des Kobalt*(III)-*Ions* mit der Formel $[Co(CO_3)_3]Co$.

Arbeitsvorschrift: In einen Napf einer Tüpfelplatte bringt man 1 oder 2 Tropfen der neutralen oder sauren Analysenlösung, 1 Tropfen konzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung und einige Körnchen Natriumperoxyd. Nach kurzem Aufbrausen erscheint bei Gegenwart von Kobalt die Grünfärbung, welche durch den Zusatz von 1 Tropfen Glycerin oder einem Kryställchen Mannit stabilisiert werden kann.

Die Nachweisgrenze der Reaktion liegt bei 0,43 γ/ml Kobalt; auf Tüpfelpapier ausgeführt sinkt die Empfindlichkeit auf 77 γ/ml. Im Gebiet der Grenzkonzentration wird die Färbung gelblich und erfordert deswegen die Ausführung eines Blindversuches. Nickel stört nicht, selbst wenn es in 200fachem Überschuß gegenüber dem Kobalt zugegen ist. Eisen(III)-, Kupfer(II)- und Chrom(III)-Salze stören bis zum Verhältnis 100 : 1 nicht; Uran(VI)-Verbindungen stören, wenn sie in mehr als 80fachem Überschuß zugegen sind. Zink, Mangan, Cadmium, Titan, Zirkonium, Rhenium, dreiwertiges Thallium, Gallium, Indium, zweiwertiges Eisen, Niob und Tantal sind ohne Einfluß. Vanadate, Chromate und Dichromate stören durch ihre Eigenfärbung, Permanganate werden zersetzt und entfärbt. A. EICHLER.

Die Fällung des Kobalts als Kaliumhexanitritokobaltat, welche außer in der gewöhnlichen qualitativen Analyse bisher nur für mikroskopische Nachweisverfahren benützt wurde, kann nach CL. DUVAL und COLETTE SOYE[5] auch als hochempfindliche *Tüpfelreaktion* dienen.

[1] Iron Age **163**, 88, 138, 140, 142, 144, 146, 148, 150, 169 (1949).
[2] Analytica Chimica Arta **1**, 201 (1947).
[3] J. Chem. Soc. London **14**, 48 (1862).
[4] Compt. rend. **191**, 615 (1930).
[5] Analytica Chimica Acta **1**, 205 (1947).

Hierzu gibt man in ein Näpfchen einer Tüpfelplatte 1 Tropfen krystallisierbaren Eisessig, 1 Tropfen konzentrierter Kaliumnitritlösung bzw. bei einem Kobaltgehalt von über 12 γ/ml einen kleinen Krystall davon, und 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung, worauf man mit einem fein ausgezogenen Glasstab umrührt.

Der gelbe Niederschlag oder eine Gelbfärbung erscheint oft erst nach einigen Minuten. Die Grenzkonzentration für die Nachweisbarkeit ist $0{,}5 \cdot 10^{-6}$, die absolute Empfindlichkeit der so ausgeführten Reaktion liegt bei 0,04 γ Kobalt. Wegen der schwach gelben Eigenfärbung des Kaliumnitrits ist bei sehr geringen Kobaltmengen ein blinder Versuch auszuführen. Kupfer(II)- und Chromat-Ionen sowie Vanadium(V)-Verbindungen stören die Reaktion, wenn sie in 100fachen Überschuß gegenüber dem Kobalt vorhanden sind; Eisen(II)- und Eisen(III)-, Chrom(III)- und Uran(VI)-Ionen stören erst bei einem Atomverhältnis von 500:1; Nickel-, Zink, Mangan-, Cadmium-, Silber-, Vanadium(IV)- und Permanganat-Ionen beeinträchtigen die Reaktion bei dieser Konzentration nicht. Auf *Tüpfelpapier* ist die Reaktion *nicht* durchführbar. A. Eichler.

Die quantitative Bestimmung von Ammoniak in Kobalt(III)-amminen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Ferrocyanid-Ion beschreiben H. A. Horan und H, J. Eppig[1]. Die Autoren fanden, daß aus Kobaltamminen durch Zersetzung mit Alkali allein das Ammoniak nicht quantitativ entwickelt wird, da ein Bruchteil durch das 3wertige Kobalt oxydiert wird, was auch aus älteren Arbeiten anderer Autoren hervorgeht. Zersetzt man das Ammin aber mit einer alkalischen Lösung von Arsentrioxyd, dann wird das Kobalt reduziert unter quantitativer Entwicklung von Ammoniak, das volumetrisch sehr genau und reproduzierbar bestimmt werden kann.

Die Verfasser benutzen bei ihrer Methode einen Ammoniakdestillationsapparat, bestehend aus einem 500 ml fassenden Kjeldahl-Kolben, der durch einen Davissonschen Wäscher an einen Kühler angeschlossen ist. Die Apparatur ist aus Pyrexglas und ist ohne Gummiverbindungen. Zur Analyse wird der Kjeldahl-Kolben mit 250 ml doppelt destilliertem Wasser, 15 g Natriumhydroxyd und 7 g Arsentrioxyd beschickt, etwa 0,2 g von dem gewogenen Kobaltammin werden im Kolbenhals aufgehängt, die Luft wird aus der Apparatur verdrängt, indem man die Flüssigkeit rasch zum Sieden erhitzt, die Probe in die Lösung fallen gelassen und die Flüssigkeit bis auf $^1/_5$ ihres Volumens abdestilliert. Das Destillat wird in 0,1 n Schwefelsäure aufgefangen und der Säureüberschuß wie üblich unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurücktitriert. Die Verfasser erhielten folgende Resultate:

Angewandtes Ammin	% NH_3		
	Berech.	Gefunden	
$Co(NH_3)_6Cl_3$	38,20	38,17	38,21
$Co(NH_3)_6(NO_3)_3$	29,44	29,45	29,47
$[Co(NH_3)_5Br]\,Br_2$ . . .	22,19	22,18	22,20
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	33,99	33,93	33,95
$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ . . .	30,61	30,43	30,48

[1] J. Amer. Chem. Soc. **71**, 581 (1949).

Das zuletzt angeführte Ammin, mit dem zu niedrige Werte erhalten wurden, war verhältnismäßig unbeständig und gab bei Berührung mit dem alkalischen Reduzens unmittelbar einen dunkelbraunen Niederschlag, während die übrigen Ammine hierbei eine homogene, tief purpurrote Lösung bildeten.

Zur Bestimmung von *Ferrocyanid-Ion* wird dieses mit Hexammin-Kobalt(III)-chlorid als $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot H_2O$ gefällt und das Ammoniak in dem Niederschlag ermittelt. Wegen des günstigen Molverhältnisses $NH_3 : Fe(CN)_6 = 8:1$ ist die Methode auch als Halbmikroverfahren geeignet. In einem kleinen Becherglas werden höchstens 0,2 g $K_4Fe(CN)_6$ in 20 ml Wasser gelöst und eine Lösung von Hexammin-Kobalt(III)-chlorid, die 4 g des Salzes auf 96 ml Wasser enthält, tropfenweise unter Umrühren zugefügt, bis ein Überschuß von 20 bis 30% des Fällungsmittels vorhanden ist. Der Becher wird für 20 min in kaltes Wasser von 4° C gestellt und der Niederschlag sich absetzen gelassen. Dann filtriert man durch ein dichtes Filtrierpapier, wäscht den Niederschlag gründlich mit etwa 45 ml kalten Wassers, faltet das Filter zusammen und hängt es mittels eines dünnen Drahtes in den Hals des KJELDAHL-Kolbens, der wie früher mit dem alkalischen Reduzens beschickt ist. Die Arbeitsweise ist weiterhin die gleiche wie für Kobaltammine. Zur Absorption von Ammoniak gebraucht man 0,1 n Schwefelsäure für größere Mengen von Ferrocyanid und 0,05 n Säure für Mengen unter 0,1 g. Die Autoren erhielten nach diesem Verfahren in 6 Versuchen bei Einwaagen von 0,19 bis 0,11 g $K_4Fe(CN)_6$ Abweichungen von +2 bis −3 und in 6 weiteren Versuchen bei Einwaagen von 0,054 bis 0,017 g Abweichungen von +1 bis −2 Zehntelmilligrammen. R. LANG.

Zur gravimetrischen Bestimmung von Rhodium eignet sich nach R. L. HAINES und D. E. RYAN[1] neben anderen bisher hierfür empfohlenen organischen Schwefelverbindungen[2] *2-Mercaptobenzoxazol und 2-Mercaptobenzothiazol*. Die Fällungen werden am besten in essigsaurer Lösung vorgenommen, da andere Säuren, z. B. Salpetersäure schon bei der sehr niedrigen Konzentration von etwa 0,05 n bei 2-Mercaptobenzoxazol in der Siedehitze merkliche Mengen des Niederschlags lösen. Ein Zusatz von Ammoniumchlorid fördert die Zusammenballung des Niederschlags. Die beiden Reagentien kommen als Lösungen von je 1,5 g in 100 ml Eisessig zur Anwendung: Ammoniumchlorid wird als etwa 1%ige wäßrige Lösung zugegeben.

Arbeitsvorschrift: Die etwa 7—15 mg Rh enthaltende Rhodiumchloridlösung wird in einem 150 ml-Becherglas mit 5 ml Ammoniumchloridlösung versetzt und auf etwa 50 ml verdünnt. Dann erhitzt man zum Sieden, gibt 3—4 ml der Reagenslösung zu und hält 1 Std im Sieden. Nach dem Abkühlen wird durch ein Papierfilter filtriert und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen. Der Niederschlag wird an der Luft verascht, im Wasserstoffstrom reduziert und unter Kohlensäure erkalten gelassen. Die Auswage ist Rhodiummetall. A. EICHLER.

[1] Canad. J. Res., Sect. B, **27**, 72 (1949).

[2] Vgl. z. B. CURRAH, J. E., W. A. E. MCBRYDE, A. J. CRUIKSHANK, u. F. E. BEAMISH: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 120 (1946).

Zur Bestimmung von Palladium neben den anderen Metallen der Platingruppe eignet sich nach D. E. RYAN und P. FAINER[1] *o-Phenanthrolin*, welches Palladium quantitativ fällt, mit den anderen Metallen der Platingruppe aber unter gleichen Arbeitsbedingungen keine Fällung gibt. Allerdings fallen die Resultate in Gegenwart von Ionen der Platinmetalle um 0,2—0,4 mg zu hoch aus. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2PdCl_2$ und kann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Palladiums dienen. Die Fällung erfolgt aus einer Lösung, die 1—20% Salzsäure enthält, quantitativ; statt Salzsäure kann auch Jodwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Fluorwasserstoffsäure vorliegen. Der aus einer salpetersauren Lösung von Palladiumnitrat ausfallende Niederschlag ist in Wasser weitgehend löslich. Zur Ausnützung der Methode für die photometrische Bestimmung wird der Überschuß einer zugesetzten bekannten Menge an Phenanthrolin mit Eisen(II)-sulfat gebunden und die entstandene Färbung gemessen, woraus sich dann die an Palladium gebundene Menge ergibt. Bei dieser Ausführungsform dürfen aber andere Ionen, die mit dem Reagens gefärbte Komplexverbindungen geben, nicht zugegen sein. Zu diesen störenden Elementen gehört Ruthenium(II)-Ion.

Arbeitsvorschrift für die gravimetrische Ausführungsform. Zu 10 ml der Palladiumchloridlösung werden nach Zusatz einer nicht genau einzuhaltenden Menge an konzentrierter Salzsäure 6 ml 0,5%iger wäßriger o-Phenanthrolinlösung gegeben und dann wird das Volumen auf 50 ml gebracht. Nach einstündigem Stehen filtriert man durch ein Papierfilter und verascht unter Luftzutritt. Dann wird der Niederschlag in Wasserstoffatmosphäre reduziert, im Kohlensäurestrom erhalten gelassen und als Metall gewogen. Man kann den Niederschlag aber auch auf einem Glasfiltertiegel sammeln, bei 110° trocknen und als $C_{12}H_8N_2PdCl_2$ zur Wägung bringen.

Arbeitsvorschrift für die photometrische Ausführungsform. 0,55—8,45 mg Palladium werden als Chloridlösung aus einer Mikrobürette in einen weithalsigen 250 ml-ERLENMEYER-Kolben gegeben, worauf man das Volumen auf 25—30 ml bringt. Aus einer Mikrobürette gibt man dann soviel o-Phenanthrolinlösung — mit 1,00 mg des Monohydrates im ml — zu, daß ein Überschuß von 2—4 ml erreicht wird. Nach einstündigem Stehen wird durch einen Glasfiltertiegel filtriert und mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat samt dem Waschwasser wird in einem Meßkolben auf 100 ml gebracht und mit einem Überschuß an Eisen(II)-sulfatlösung geeigneter Konzentration versetzt. Nach Mischen und 15 min langem Stehen wird photometriert. Es ist darauf zu achten, daß die Farbe der Lösung sich anfänglich etwas ändert und daß erst nach Auftreten der Rotbraunfärbung photometriert werden kann. Die Verfasser benutzten ein FISHER-Elektrophotometer, Modell QC, mit Filter 425 B.

A. EICHLER.

[1] Canad. J. Res. Sect. B., **27**, 67 (1949).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

A. Trofimow. A. Eichler. L. Acker. H. Freytag.

Über die Bestimmung der Bromzahlen ungesättigter Carbonylverbindungen berichtet L. N. Petrova[1]. Bei der Bestimmung der Bromzahlen von ungesättigten Ketonen und Säuren mit einer Doppelbindung in α-Stellung zur Carbonyl- oder Carboxylgruppe, gibt die Methode von Kaufmann ungenaue Ergebnisse. Befriedigende Resultate werden erzielt bei Verwendung von alkoholischer Anethollösung bei der Titration des Bromüberschusses. Die Addition von Brom verläuft an konjugierten Doppelbindungen schneller als an gewöhnlichen Doppelbindungen. Die Verschiedenheit der Additionsgeschwindigkeit gibt einen Überblick über den Reaktionsverlauf ungesättigter Carbonylverbindungen. Als Beispiele werden angeführt die Darstellung von Zimtaldehyd durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetaldehyd in Gegenwart von 2,4% Alkali und die Isomerisation von Pseudoionon in Gegenwart von 63% Schwefelsäure.

Für die Bestimmung wird eine 0,1 normale Bromlösung in wasserfreiem, mit NaBr gesättigtem Methylalkohol verwendet. Der Titer wird nach 24 Std überprüft. Der Titer der 0,1 normalen Anethollösung in Methylalkohol wird durch Titration der Bromlösung mit $Na_2S_2O_3$-Lösung und Anethollösung ermittelt. 0,1—0,2 g Substanz werden mit 25—50 ml Bromlösung im Dunkeln stehengelassen und der Bromüberschuß mit Anethollösung bis zur Entfärbung zurücktitriert. A. Trofimow.

Zur volumetrischen Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen haben Alice Lacourt und A. M. Timmermann[2] in Fortsetzung früherer Arbeiten von Alice Lacourt und *Mitarbeitern*[3] eine Methode angegeben, bei der das auf Silberdrahtnetz als Silberjodid gebundene Jod durch *Formaldehyd* in alkalischer Lösung als Jodid in Lösung gebracht wird. Dieses wird in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure nach F. Vieböck und C. Brecher[4] mit Brom zu Jodsäure oxydiert und diese mit Kaliumjodid und Thiosulfat titriert. Der überschüssige Formaldehyd wird vor der Oxydation durch Kochen in alkalischem Medium beseitigt, da er übermäßig viel Brom mitsamt seinen Verunreinigungen benötigen würde.

Arbeitsvorschrift: Die jodhaltige Substanz (die Beleganalysen wurden mit Jodbenzoësäure ausgeführt) wird in einem Mikroschiffchen auf ± 0,001 mg genau abgewogen und im Mikroverbrennungsofen mit Quarzrohr im Sauerstoffstrom verbrannt. Das für die Aufnahme des Jods bestimmte Silberdrahtgewebe wird auf 470—500° gehalten. Es können alle Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogene, Schwefel) zugleich bestimmt werden, doch erfordert dann die Überwachung der Ver-

[1] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **22**, 122 (1949) (Russisch).

[2] Analytica Chimica Acta **1**, 140 (1947).

[3] Lacourt, A., u. Ch. T. Chang: Bull. soc. chim. Belg. **50**, 135 (1941); ferner Lacourt, A., u. Ch. T. Chang: Bull. soc. chim. Belg. **50**, 120 (1941); vgl. diese Z. **130**, 82, (1950).

[4] Pharm. Monatsh. **10**, 10, 191 (1929); vgl. diese Z. **91**, 359 (1933).

brennung größte Aufmerksamkeit. Nach Beendigung der Verbrennung zieht man das *erkaltete* Silberdrahtgewebe aus dem Rohr und bringt es in ein Reagensglas mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 6 ml Wasser. Nach 1—2stündigem Erhitzen im kochenden Wasserbad läßt man wieder erkalten, fügt 0,2 ml konzentrierte Formaldehydlösung zu und läßt im Dunkeln 14 Std stehen. Dann filtriert man in einen 50- oder 100 ml-Kolben, wäscht gründlich aus und füllt zur Marke auf. Einen aliquoten Teil der Lösung bringt man in einem Becherglas auf 20 ml und verjagt den Formaldehyd durch Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Dann neutralisiert man die alkalische Lösung gegen Phenolphthalein mit 10%iger Schwefelsäure und macht mit 1 Tropfen 10%iger Natronlauge wieder alkalisch. Anschließend wird die Lösung nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure mit Brom oxydiert, was mindestens 3 Std dauern soll, worauf wie für die andern Halogene beschrieben weiter behandelt und titriert wird[1].

Bei der Titration wird eine in 0,01 ml geteilte Mikrobürette und eine 0,02 n Lösung von Natriumthiosulfat verwendet. Die Abweichungen der nach dieser Methode erhaltenen Werte vom wirklichen Gehalt (38 bis 766 γ) betragen im Mittel —4,4%. A. Eichler.

Zur photocolorimetrischen Bestimmung von gelösten Zuckerstoffen empfiehlt M. J. Kulenok[2] eine Abänderung des Verfahrens von Komma, das mit Fehlingscher Lösung durchgeführt wird. Der Kupferoxydniederschlag wird gut gewaschen und im Gegensatz zu Komma nicht in Salpetersäure + Ammoniak, sondern in einer mit NH_4Cl in der Kälte gesättigten NH_4OH-Lösung gelöst. Die maximale Farbintensität wird erreicht bei Anwendung von 0,5 ml ammoniakalischer Lösung auf je 0,5 mg CuO. Die gebildete ammmoniakalische Kupferlösung wird mit destilliertem Wasser auf eine Konzentration von 1 mg CuO/ml verdünnt. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der photocolorimetrischen Bestimmung wird erheblich erhöht durch Verwendung eines Gelbfilters. Zum Vergleich wurden Bestimmungen von Zucker nach der volumetrischen Methode von Bertram durchgeführt. Die Differenz zwischen den beiden Methoden betrug im Mittel 0,64%. A. Trofimow.

Mikro-Zuckerbestimmung. H. Stern und P. L. Kirk[3] beschreiben eine Mikromethode, die es erlaubt, Mengen bis zu 1 γ an reduzierenden Zuckern zu bestimmen. Die Faktoren, die die Genauigkeit beeinflussen und bei der Durchführung störend wirken, werden besprochen. Die Probe — 1 bis 12 γ Glucose enthaltend — wird in ein Reagensgläschen von 3 mm Weite und 35 mm Länge gegeben. 40 λ (1 $\lambda = 10^{-6}$ Liter) Ferricyanid-Natriumcarbonatlösung (0,8% Ferricyanid, 2% Natriumcarbonat) werden zugegeben und der Inhalt gut durchgemischt. Die Probe wird 5 min auf dem Wasserbad erhitzt und dann gekühlt. Unmittelbar vor der Titration wird der Inhalt des Röhrchens in ein Porzellanschälchen übergeführt. Ungefähr 50 λ Schwefelsäure (10%) werden zugefügt, die

[1] Vgl. diese Z. **130**, 82, (1950).

[2] Gig. i San. (Hygiene und Sanitätswesen) **1**, 34 (1949) (Russisch).

[3] J. biol. Chem. **177**, 37 (1949).

Mischung wird zur Entfernung von CO_2 verrührt. Als Indicator dient Setopalin C. Titriert wird mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung, die aus der Capillarbürette mit konstanter Geschwindigkeit zulaufen soll.

Zur Bestimmung von Saccharose wird die Probe mit dem gleichen Volumen 5%iger Salzsäure verdünnt und 10 min im Wasserbad bei 69° behandelt. L. Acker.

Die quantitative Analyse von rohem und gereinigtem Carbazol behandeln E. A. Coulson und D. P. Biddiscombe[1]. Sie zeigen, daß in beiden Fällen durch quantitative Nitrosierung zufriedenstellend genau Carbazolbestimmungen ausführbar sind. Die Verfasser gingen hierbei von einer Arbeit von V. I. Chmelevsky und I. J. Postovsky[2] aus, die eine solche Methode empfohlen hatten, die den Vorteil besitzt, daß weder Anthracen, noch Phenanthren stören. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen sind die Ergebnisse reproduzierbar. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die Probe mit salpetriger Säure behandelt wird, die man aus $NaNO_2$ und Essigsäure entwickelt, wobei der Überschuß an salpetriger Säure zersetzt wird zu NO, das durch einen starken CO_2-Strom in ein Nitrometer mit konz. KOH-Lösung (50%ig) getrieben wird. Das Volumen wird gemessen. Die einzuhaltenden Bedingungen sind folgende: Die CO_2-Entwicklung wird mittels 1:1 verdünnter Salzsäure aus sorgfältig gereinigten Marmorstückchen vorgenommen. Der CO_2-Strom wird mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Die Einwaage ist in einer bestimmten Menge eines Chlorbenzol-Essigsäure-Gemisches aufzulösen. Die Essigsäure ist mit Chromsäure zu reinigen und von Peroxyden zu befreien. Es ist sowohl die Reinheit des $NaNO_2$ permanganometrisch zu ermitteln, als auch eine Korrektion aus Blindversuchen abzuleiten hinsichtlich der im Reaktionsgemisch zurückbleibenden Menge NO.

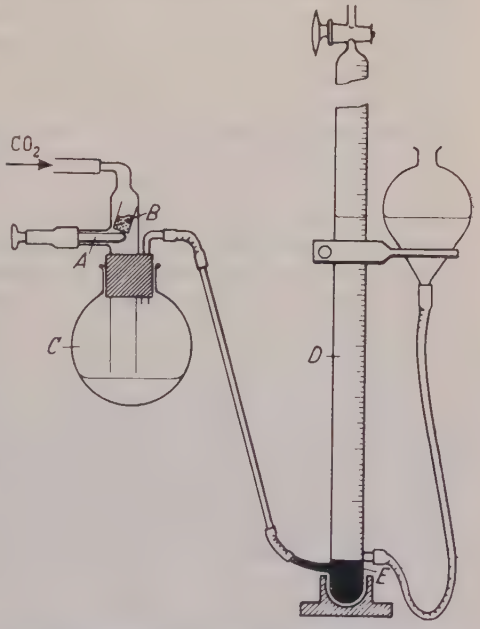


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Carbazol. A = beweglicher Glasstab, B = Behälter mit Natriumnitrit, C = Reaktionskolben (300 ml Inhalt), D = Nitrometer mit 50%iger Kalilauge gefüllt, E = Quecksilber.

[1] Analyst **74**, 46 (1949).

[2] J. appl. Chem. (USSR) **17**, 463 (1944).

Das zur Ausführung bestimmte Gerät besteht aus einem CO_2-Entwickler, der mit einer wassergefüllten Waschflasche verbunden ist, an die eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Flasche angeschlossen wird. Zwischen dieser und dem Reaktionskolben ist eine leere Flasche eingeschaltet. Der Verschluß des Reaktionsgefäßes ist als breit gehaltenes Rohr ausgebildet mit einem seitlichen Ansatzrohr und endet knapp über dem Spiegel des Lösungsmittels (wie Abb. 1 zu entnehmen ist). Im Ansatzrohr ist mit entsprechender Schlauchdichtung ein beweglicher Glasstab (A) enthalten, der sich etwas herausziehen läßt. Dadurch kann ein kleiner Behälter (B), der die benötigte und genau abgewogene Menge $NaNO_2$ enthält, in den Reaktionskolben (C) fallen gelassen werden. Die Einwaage an carbazolhaltigem Material löst man im Kolben in einem Gemisch von 20 ml Chlorbenzol und 20 ml Essigsäure durch Erhitzen zum Sieden. Nach Abkühlung wird das Gefäß an die übrige Apparatur angeschlossen und ein kräftiger CO_2-Strom 20 min lang durchgeleitet. Seine Geschwindigkeit wird auf 2—3 Blasen je Sekunde geregelt, bis die im Nitrometer(D)feststellbare Menge ungelösten Gases zu vernachlässigen ist. Sodann läßt man das Natriumnitrit in den Kolben fallen und mischt durch Schütteln. Nach etwa 30 min, wenn die NO-Entwicklung fast aufgehört hat, taucht man den Kolben etwa 15 min lang in ein Wasserbad von 40° C. Man schüttelt zeitweise, bis keine weitere Volumzunahme im Nitrometer mehr nachzuweisen ist. Dann stellt man auf gleiches Niveau und liest nach mehr als 30 min ab. Die Berechnung beruht auf den Reaktionsgleichungen:

$$C_{12}H_9N + NaNO_2 + CH_3COOH = C_{12}H_8N_2O + CH_3COONa + H_2O$$
$$3\,NaNO_2 + 2\,CH_3COOH = 2\,NO + NaNO_3 + 2\,CH_3COONa + H_2O$$

Beispiel der Berechnung: 0,5042 g reines Carbazol werden mit 0,3290 g $NaNO_2$ von 99%iger Reinheit zur Reaktion gebracht. Das abgelesene Volum beträgt 27,8 ml bei 20,5° C und 736,8 mm; es entspricht 26,09 ml unter Normalbedingungen. Hinzugezählt wird 1,0 ml als Standard-Korrektion für gelöstes NO (die aus 6 Einzelbestimmungen an $NaNO_2$ in Abwesenheit von Carbazol ermittelt wurde), woraus sich das korrigierte Volumen zu 27,09 ml ergibt. Das Gewicht des nitrosierten Carbazols ist dann

$$\left(0{,}3290 \cdot \frac{99}{100} - 27{,}09 \cdot \frac{3.69}{2.22400}\right) \cdot \frac{167}{69} = 0{,}2005 \cdot \frac{167}{69}$$

Dieser Betrag ist mit dem Faktor 1,04 zu multiplizieren zur Korrektur der unvollständigen Nitrosierung und durch die Einwaage zu dividieren. In diesem Beispiel erhält man 100,1% Carbazol.

Die Unsicherheit der Methode beträgt bei einer Bestimmung an gereinigtem Carbazol $\pm$ 0,6% und weniger und an rohem Carbazol mit etwa 30% Gehalt $\pm$ 0,2%.

Die Versuche wurden an 4 Proben rohen und gereinigten Carbazols vorgenommen. Ein aus Kohlenteer gewonnenes reines Carbazol deutscher Herkunft (F. 243—245° C) lieferte nach 3maligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol ein Produkt mit einem F(korr.) = 244,5—245,5° C, das als Standardpräparat gewählt wurde. H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

A. Eichler, L. Acker, A. Trofimow.

Untersuchungen über die Härtebestimmung des Wassers nach Wartha-Pfeifer[1] sind der Gegenstand einer Veröffentlichung von E. Nolte und Anneliese Mohnke[2]. Die Verfasser geben auf Grund ihrer Arbeiten eine Arbeitsvorschrift an, die in dem Bereich von 2—60 Deutschen Härtegraden gilt. Für kleinere Härten darf nur die Hälfte des Fällungsmittels, also nur 10 ml Warthascher Lösung verwendet werden. Für kleinste Härtegrade, wie sie etwa bei gereinigtem Kesselspeisewasser vorliegen, ist das Verfahren nicht geeignet. Wesentlich ist bei der Durchführung des Wartha-Pfeifer-Verfahrens, daß ein reichlicher Überschuß an Fällungsmittel, d. h. Soda-Natronlaugegemisch, angewandt wird. Es ist auch unerläßlich, sämtliche Gerätschaften auszuwiegen; der 200 ml-Kolben muß genau 2mal den Inhalt der 100 ml-Pipette fassen usw.

Arbeitsvorschrift: 100 ml des Wassers werden in einen 200 ml-Meßkolben gegeben und in der Kälte mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange titriert. Dann kocht man auf und titriert weiter bis zum Umschlag des Indikators. Die Anzahl der verbrauchten ml 0,1 n Säure ergibt die Carbonathärte des Wassers.

In das wieder zum Sieden erhitzte Wasser gibt man nun bei Härten von über 10 D. Graden 20 ml Warthasche Lösung der unten angegebenen Zusammensetzung, bei Härten von unter 10° 10 ml, kocht 3 min und füllt nach Abkühlen zur Marke auf. Dann filtriert man, verwirft die ersten 75 ml des Filtrates zur Vermeidung des „Filterfehlers" und entnimmt 100 ml zur Titration. Der Titer der Warthaschen Lösung wird entweder durch Titration von 20 ml derselben nach Verdünnen auf 100 ml bestimmt oder er wird als „blinde Härtebestimmung" ermittelt.

Warthasche *Lösung:* 30 g Natriumcarbonat und 33 g Natriumhydroxyd werden in je 2 l destillierten Wassers gelöst, der Wirkungswert der so bereiteten Lösungen wird mit Salzsäure gegen Methylorange bestimmt und die Lösungen werden dann gemischt. 20 ml der Mischung verbrauchen 48,20 0,1 n Salzsäure.

A. Eichler

Über die Bestimmung kleiner Härtegrade von Wasser nach Clark haben C. Janssen und D. Spruit[3] eingehende Untersuchungen angestellt, und zwar mit *Natriumoleat* und *Natriumstearat*. Die dazu verwendete Natriumoleatlösung war 0,010 n in 56%igem Äthylalkohol. Die Messungen wurden sowohl in der üblichen Weise durch Beobachten der Haltbarkeit des Schaumes als auch nach nephelometrischen Methoden ausgeführt, und zwar bei 0,03—2,18° D. H., mit reinen Calcium-

[1] Pfeifer, J.: Z. angew. Chem. **15**, 198 (1902).

[2] Beitr. Wasser-, Abwasser-, Fischereichem. **44**, 8 (1949).

[3] Analytica Chimica Acta **2**, 330 (1948); **3**, 360 (1949).

chloridlösungen bei verschiedenen p_H-Werten mit und ohne Natriumchlorid- und Alkoholzusatz, und auch mit Magnesiumchloridlösungen. Das bei der Bestimmung ausfallende Calciumoleat hat die Formel $5\,CaOl_2 \cdot 2\,NaOl$; die entsprechende Formel ist auch dem Magnesiumoleat zuzuschreiben. Es können sich aber auch Verbindungen mit der Formel $5\,CaOl_2 \cdot 3\,NaOl$ und Oleate mit noch größerem Anteil an Natriumoleat bilden. Dies ist besonders bei niedrigen Härtegraden der Fall. Bei weniger als 0,07° DH tritt keine Trübung durch Calciumoleat mehr auf; für Magnesiumoleat liegt diese Grenze bei 0,18° DH. Zur Bestimmung so niedriger Härtegrade muß man deshalb dem Wasser soviel konzentrierte Calciumchloridlösung zufügen, daß eine für die Bestimmung geeignete Konzentration erreicht wird.

Bei den Versuchen mit Natriumstearat war die verwendete Lösung 0,0061 n in 70%igem Äthylalkohol und wie die Oleatlösung auf einen p_H-Wert von 9 eingestellt. Die Ergebnisse mit Natriumstearat waren weniger befriedigend als die mit Natriumoleat.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung kleiner Härtegrade (bis etwa 2,5 D. H.).

Die Seifenlösung (Oleatlösung) soll in einer dunklen Flasche, nicht in Berührung mit Sauerstoff 3—6 Monate aufbewahrt werden. Der p_H-Wert soll nach Herstellung mit Salzsäure oder Lauge gegen Phenolphthalein auf p_H 9—10 gebracht werden. Man kontrolliert von Zeit zu Zeit und stellt, wenn nötig, wieder auf diesen Wert ein. Schließlich wird die Lösung abgehebert oder filtriert.

Zur Härtebestimmung titriert man 100 ml der klaren Probe nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Natronlauge oder Salzsäure auf blaßrote Farbe (p_H 8,5). Magnesiumhaltige Lösungen bringt man auf p_H 9,5 (tief rote Farbe von Phenolphthalein). Die p_H-Werte dürfen sich während der Titration nicht ändern.

Von der Seifenlösung gibt man etwa die Hälfte des zu erwartenden Gesamtverbrauches auf einmal so rasch als möglich zur Probe, schüttelt genau 1 min (130—150mal auf und ab bei vertikal gehaltener Flasche) und bringt die Flasche gleich danach auf schwarzem Untergrund in horizontale Lage. Wenn der Schaum verschwunden ist, wird die Hälfte der vorhergehenden Menge Seifenlösung zugegeben, geschüttelt; nach Verschwinden des Schaumes setzt man die Hälfte der neuen Menge Seifenlösung zu usw. Wenn der Schaum 2 min bestehen bleibt, vermindert man die Zusätze auf 0,05 ml. Das vorläufige Ende ist erreicht, wenn der Schaum zusammenhängend 5 min bestehen bleibt. Man setzt dann neue 0,05 ml Seifenlösung zu und prüft, ob der Schaum wieder 5 min bleibt. Ist dies nicht der Fall, fährt man mit den Zusätzen bis zum Erreichen dieses Punktes fort. Der erste Endpunkt zeigt die ungefähre Menge der Calciumsalze in der Wasserprobe an.

Die Härte des Wassers wird schließlich aus einer Eichkurve abgelesen, die man mit Standard-Calciumchloridlösungen unter den gleichen Bedingungen gewinnt. Enthält das untersuchte Wasser Magnesium- oder Alkalisalze, so wird die Eichkurve am besten mit Proben gleichartig zusammengesetzten Wassers gewonnen, dessen Härte von früheren Bestimmungen her bekannt ist.

Wässern mit kleinerer Härte als 0,25° D. H. fügt man Calciumchloridlösung zu.

Wenn sehr große Genauigkeit angestrebt wird, notiert man, wie lange der Schaum nach jedem Zusatz der Seifenlösung bestehen bleibt, trägt die Werte gegen die Zusätze der Seifenlösung auf und interpoliert auf Schaum von gerade 5 min Beständigkeit. Die Eichkurve muß in diesem Falle auf die gleiche Art gewonnen werden.

A. Eichler.

Zur Phosphorsäurebestimmung in Lebensmitteln mit Hilfe des Stufenphotometers nach Pulfrich geben H. Wuhrmann und O. Högl[1] folgende Vorschrift: Bei Flüssigkeiten werden 0,2 bis 5 ml mit 0,55 ml Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und nach Zugabe von jeweils 2 –3 ml konzentrierter Salpetersäure bis zur Farblosigkeit erhitzt. Bei festen Substanzen wird 1 g mit 1 ml n Calciumacetatlösung befeuchtet und bei nicht zu hoher Temperatur verascht. Die Asche wird mit 4—6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und etwas Wasser in Lösung gebracht und zu 100 ml aufgefüllt. Zu wenigen ml der Aschelösung gibt man 1 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung, ergänzt mit Wasser zu 10 ml und fügt 0,5 m, Redox-Reagens (hergestellt aus 195 ml 15%iger $NaHSO_3$-Lösung, 0,5 g „Eikonogen" oder „Photorex" und 5—30 ml 20%iger Na_2SO_3-Lösung) hinzu. Das Lösungsgemisch wird auf 20° gehalten, ebenso eine Blindprobe, die man sich aus 0,5 ml H_2SO_4 (1 : 3), 1 ml Ammonmolybdatlösung 8 ml Wasser und 0,5 ml Redox-Reagens bereitet. Nach 12—14 min wird in Küvetten eingefüllt und nach weiteren 15 min unter Verwendung der Filter S 72 und S 75 gemessen. Zur Auswertung dient eine Eichkurve, die mit reinstem $KHPO_{24}$ aufgestellt worden ist. L. Acker.

Über vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Säuregrades in Mehl und Teigwaren nach verschiedenen Methoden berichten J. Grossfeld und H. Hess[2]. Dabei erwies sich das Verfahren nach Schulerud[3] allen anderen wegen der raschen Durchführbarkeit und guten Reproduzierbarkeit überlegen.

10 g der Probe werden in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ml 67 Vol. %igem Alkohol, dessen Titrationswert bekannt ist, 5 Minuten geschüttelt, 50 ml des Filtrats werden nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthalein mit 0,1 n Natronlauge titriert. Die Dauer des Schüttelns ist nicht von wesentlichem Einfluß. Die häufig angewandte Methode der direkten Titration einer wäßrigen Aufschlämmung lieferte merklich höhere Ergebnisse; der Umschlag ist hierbei schwer zu erkennen. Die Titration des Filtrats einer wäßrigen Mehlaufschlämmung ergab wesentlich niedrigere Werte, die abhängig waren von der Dauer des Stehens der wäßrigen Mehlsuspension. L. Acker.

Zur Zuckerbestimmung in Kartoffelauszügen benutzt B. Rossmann[4] die Tatsache, daß im Bereiche niedriger Konzentrationen die Viscosität eine lineare Funktion des Zuckergehaltes ist. Die Messungen wurden mit dem Höppler-Viscosimeter bei 20° C durchgeführt. Für jede Kartoffelsorte und auch für jede Fällungsmethode (zur Klärung der Auszüge) ist eine besondere Eichkurve erforderlich, wobei der Gesamtzuckergehalt nach Inversion mit Fehlingscher Lösung ermittelt wird. L. Acker.

[1] Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **36**, 273 (1944); durch Chem. Zbl. **116**, II, 433, (1945).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **88**, 124 (1948).

[3] Cereal Chemistry **9**, 128 (1932).

[4] Z. Lebensmittelunters. **89**, 148 (1949).

Die Bestimmung von Thiamin (Aneurin) im Weißbrot nach der Thiochrom-methode in der Ausführungsform von MARY C. DAWBARN[1] behebt die Schwierigkeit, die dadurch entsteht, daß Begleitstoffe mit Kaliumferricyanid ebenfalls fluorescierende Substanzen liefern und damit einen höheren B_1-Gehalt vortäuschen. Diese Begleitstoffe werden erst beim enzymatischen Aufschluß mit Papain oder Amylase freigelegt, nicht jedoch bei Extraktion mit 2%iger Salzsäure. Trotzdem kann auf die enzymatische Behandlung nicht verzichtet werden, da ein Teil des B_1 während der Teiggärung durch die Hefe gebunden wird. Die vollständige Abtrennung des Aneurins gelingt durch saure Extraktion, an die sich eine Behandlung des Extrakts mit „Mylase P" bei $p_H = 4$ anschließt. Noch vorhandene geringe Mengen störender Stoffe werden durch eine Reinigung an Kationenaustauschern entfernt. Die Gegenwart von Methanol bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid soll eine Zerstörung von Aneurin durch einen Überschuß an Oxydationsmitteln verhindern. Der Gefahr der Zerstörung kann auch dadurch wirksam begegnet werden, daß man den Extrakt zu der vorher gemischten Oxydationslösung zulaufen läßt.

Verfahren: Das 1–2 Tage alte, in Scheiben geschnittene Brot wird bei 45° im Luftstrom getrocknet und gemahlen. Für eine Bestimmung sind zwei 5-g Proben erforderlich, von denen eine mit 101 ml 2%iger Salzsäure, die andre mit 100 ml 2%iger Salzsäure + 1 ml Aneurinlösung (1 mg Aneurinchlorhydrat in 100 ml 2%iger Salzsäure) versetzt wird. Nach 24stündigem Stehen (bei gelegentlichem Umschütteln) werden die Extrakte durch Zentrifugieren und Filtrieren geklärt. 50 ml der Filtrate werden nach Zugabe von 15 ml Acetatpuffer mit 10%iger Natronlauge auf p_H 4,0—4,4 gebracht. Nach Zufügen von 0,2 g „Mylase P" läßt man 18 Std bei ungefähr 40° stehen und filtriert anschließend. Je 25 ml des Extrakts werden durch eine aus besonders aktiviertem Kationen-Austauscher (zeolite Decalso) bestehende Säule (8×0,7 cm) geschickt (Durchlaufzeit etwa 20 min); mit 3mal 5 ml Wasser wird nachgewaschen. Das Aneurin wird dann mit 25 ml (10 + 10 + 5) 25%iger KCl-Lösung in 0,1 n Salzsäure herausgewaschen. Für die weitere Behandlung ergeben sich zwei Möglichkeiten:

a) in Gegenwart von Methanol: Zu 3 ml der so gewonnenen Eluate werden 3 ml Methanol, 2 ml 30%iger Natronlauge und 0,1 ml 5%ige Kaliumferricyanidlösung gegeben. Nach 1 min fügt man 25 ml wassergesättigtes Isobutanol hinzu, schüttelt 1 Std und läßt im Dunkeln absitzen. 15 ml der überstehenden Flüssigkeit werden in 1 ml Äthanol pipettiert (zur Klärung) und von der Mischung 10 ml in eine Küvette gegeben. Die Fluorescenz im UV-Licht wird in einem photoelektrischen Fluorometer mit 10 ml einer Standard-Chininsulfatlösung (0,5γ Chininsulfat in 10 ml 0,1 n H_2SO_4) verglichen. Zugleich werden Blindbestimmungen ohne Kaliumferricyanid durchgeführt, um die störenden Stoffe zu erfassen, die an sich (also ohne Oxydation) im UV-Licht fluorescieren.

b) ohne Methanol: Zu einer Mischung aus 3 ml 30%iger Natronlauge und 0,05 ml 0,5%iger Kaliumferricyanidlösung läßt man unter Umschütteln 3 ml des Eluates zufließen und fügt nach 1 min 25 ml wassergesättigtes Isobutanol zu. Nach 1minütigem Schütteln wird zentrifugiert. 15 ml werden zu 1 ml Äthanol gegeben und dann wird, wie unter a) beschrieben, weiter verfahren. Der Gehalt an Aneurin errechnet sich aus dem Vergleich der Fluorescenzstärken der Proben mit und ohne Zusatz bekannter Mengen an Aneurinchlorhydrat. L. ACKER.

[1] Austral. J. exper. Biol. med. Sci. **27**, 207 (1949).

Bei der Zuckerbestimmung in Hefegebäck ist nach L. Acker[1] zu berücksichtigen, daß die Invertase der Hefe die Saccharose mehr oder weniger stark invertiert: Nach den aus Backversuchen gewonnenen Erfahrungen können die Zuckerverluste durch Gärung unberücksichtigt bleiben bei Verwendung hochausgemahlener Mehle. Bei Gebäcken aus niedrigausgemahlenen Weizenmehlen sind vorsichtshalber 1—2% Zucker (absolut) als Gärverlust in Rechnung zu stellen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen Glucose und Maltose oder Lactose empfiehlt sich die Berechnung der Saccharose aus dem Fructosegehalt, der in folgender Weise ermittelt wird: 50 ml Ostscher Lösung (250 g K_2CO_3, 100 g $KHCO_3$, 15 g $CuSO_4 . 7H_2O$ in 1 Liter Wasser) werden mit 20 ml der zu untersuchenden Zuckerlösung versetzt und die Mischung wird 2½ Std bei 48,5—49° gehalten. Das ausgeschiedene Cu_2O wird tetrimetrisch bestimmt. Der Fructosewert (x) errechnet sich zu

$$x = 450 - {}^1/_2 \sqrt{810000 - 4b}, \text{ wo } b = \frac{\text{mg Cu} + 6{,}9}{0{,}004}$$

L. Acker.

Zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Kindernährmittel schlagen W. Diemair und L. Acker[2] Verfahren vor, die sich unter den zur Verfügung stehenden Methoden als besonders geeignet erwiesen haben. Der Hauptwert wird hierbei auf die Bestimmung der verschiedenen Kohlenhydrate gelegt, deren Bestimmung im Gemisch erfahrungsgemäß Schwierigkeiten bereitet und je nach der angewandten Methode zu abweichenden Werten führen kann. Die Glucose wird aus der Reduktion der Barfoedschen Lösung (1 Teil Fehling I + 2 Teile 50%ige Natriumacetatlösung) bestimmt, die Maltose aus dem Reduktionswert vor Inversion (gegenüber Fehlingscher Lösung) nach Abzug des der Glucose entsprechenden Reduktionswertes. Die Saccharose wird nach Inversion mit Citronensäure, etwa vorhandene Lactose nach Vergärung der anderen Zucker durch Backhefe ermittelt. Die Gesamtmenge der löslichen Kohlenhydrate wird nach von Fellenberg bestimmt, der im wäßrigen Extrakt der zu untersuchenden Substanz die Eiweißstoffe mit Ausnahme der Albumine mit Bariumphosphat ausfällt und die Albumine durch Kieselgur entfernt. Für die Bestimmung der Dextrine wird die Fällung durch Alkohol vorgeschlagen, bei der Bestimmung der Rohfaser hat sich die Methode von Scharrer und Kürschner bewährt. L. Acker.

Die Bestimmung des Zusatzes an Sojakeimmasse nehmen E. Bohm und O. Sturz[3] nach zwei Arten vor: Nach der Differenzmethode errechnet sich der Zusatz aus der Differenz D = 100 — (Eiweiß % + Fett % + Asche% — Wasser %), die der Summe der stickstoffreien Extraktstoffe + Rohfaser aus der Sojakeimmasse entspricht. Aus dieser Differenz ergibt

[1] Deutsche Lebensmittel-Rundschau **44**, 192 (1948).
[2] Deutsche Lebensmittel-Rundschau **44**, 190 (1948).
[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **88**, 487 (1948).

sich unter Berücksichtigung einer die Gewürzzusätze erfassenden Konstante (0,6 bzw. 0,4) der Gehalt an Sojakeimmasse zu

$$S_K = (D - 0{,}6) \cdot 8 \text{ in Leber- und Blutwurst}$$
$$S_K = (D - 0{,}4) \cdot 8 \text{ in Bier-, Jagd- und Brühwurst.}$$

Der Faktor 8 errechnet sich aus dem durchschnittlichen Gehalt der Sojakeimmasse an N-freien Extraktstoffen und dem durchschnittlichen Wassergehalt der Keimmasse. Bei einem Gehalt einer Wurst von 20% Sojakeimmasse ist mit Rücksicht auf die Fehlermöglichkeiten mit einer Schwankungsbreite von ± 5% (absolut) zu rechnen, so daß zur Überprüfung noch eine zweite Methode heranzuziehen ist.

Die Aufschlußmethode beruht auf der Feststellung, daß beim Aufschluß sojahaltiger Würste mit alkoholischer Kalilauge nach Mayrhofer große Mengen eines gelblichen Rückstandes zurückbleiben.

Bei stärkefreien Würsten wird folgendermaßen verfahren: 25 g der fein zerkleinerten Probe werden nach Zerreiben mit 50 ml Aufschlußreagens (80 g KOH + + 80ml Wasser + 850 ml 96%iger Alkohol) in einem Erlenmeyer-Kolben von 500 ml, Inhalt 2 bis 2½ Std am Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Filtrieren durch Glasfrittetiegel 1G2 wird 3mal mit je 10 ml Waschlösung (48%iger Alkohol), 3mal mit je 10 ml absolutem Alkohol und 3mal mit 5 ml Äther gewaschen. Der Rückstand soll möglichst schon mit der ersten Waschlösung aus dem Kolben gespült sein. Er wird bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ist dann

$$S_K = (\text{Rückstand} - \text{Gewürzkorrektur}) \cdot 39$$

Die Gewürzkorrektur beträgt bei Leber- und Blutwurst 0,085, bei Bier-, Jagd- und Brühwürsten 0,05.

Bei stärkehaltigen Würsten kann die Stärke nach Mayrhofer bestimmt werden. Der dabei ermittelte Polarisationswert wird durch eine Korrektur P (0,37 je 1°) berücksichtigt. Dann ist

$$S_K = (\text{Rückstand} - \text{Gewürzkorrektur} - P) \cdot 39$$

Als Waschflüssigkeit dient im Falle stärkehaltiger Würste eine Mischung von 100 ml Aufschlußreagens mit 30 ml Wasser. Die Reproduzierbarkeit wird als gut bezeichnet. Schwankungen von relativ ± 20% sollen unbeanstandet bleiben.

Die Anwendung des Verfahrens auf andere Zusätze erfordert andere Faktoren, die jeweils neu ermittelt werden müssen. Ebenso dürften die Faktoren für Zusätze wie Sojaextraktionsmehl nicht ohne weiteres anzuwenden sein. L. Acker.

Erfahrungen bei der Bestimmung des Sojagehaltes in Frischwürsten teilt V. Hamann[1] mit. An Probeherstellungen von verschiedenen Würsten mit 20% Sojaquellmasse wird die Brauchbarkeit der Differenzmethode von R. Hosse (unveröffentlicht) und der Aufschlußmethode von E. Bohm und O. Sturz (siehe obenstehendes Referat) überprüft. Die beste Übereinstimmung mit dem theoretischem Wert wurde bei Leberwürsten und anderen Würsten mit einheitlichem, feinverteiltem Wurstgut erhalten, während bei Jagd- und Zungenwurst die höchsten Abweichungen (bis zu 21% relativ) auftraten. Die Einhaltung einer Toleranz von

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 88, 509 (1948).

25% (relativ) ist bei Anwendung dieser Methoden erforderlich. Die Differenzmethode kann dabei nur als orientierende Vorprüfung gewertet werden, der sich im Verdachtsfalle die Aufschlußmethode anzuschließen hat. L. Acker.

Eine einfache und genaue Bestimmung von Vitamin B_1 geben K. Gratzl und E. Gratzl-Czermak[1] an. Ihr Verfahren, eine Gärungsmethode, wird mit einer praktisch vitamin-B_1-frei gemachten Reinkultur von Saccharomyces ellipsoideus durchgeführt. Nach Zugabe des aneurinhaltigen Extraktes aus dem zu untersuchenden Gute ist dann die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung ein Maß für die vorhandene Aneurinmenge, da die Cocarboxylase ausschließlich aus dem zugefügten Vitamin B_1 gebildet werden muß.

Die Apparatur (siehe Abb. 1) besteht aus dem eigentlichen Gärgefäß (G) und einem seitlichen Ansatzrohr (A). Der zum Verschluß von G dienende Stopfen darf nur bis zur oberen Ringmarke (M) eingedrückt werden. Das Gärgefäß soll bis zum oberen Rand des Ansatzrohres einschließlich des unteren Steigrohrschenkels 7 ml betragen. Der übrige Raum bis zur Marke M mißt 10 ml, während das Steigrohr 12 ml faßt. Das Steigrohr ist kalibriert oder mit einer Millimeterskala versehen.

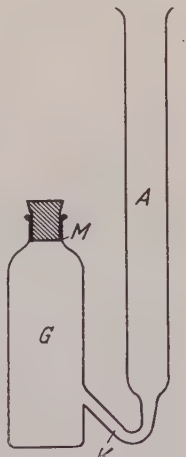


Abb. 1.
M = Ringmarke,
G = Gärgefäß,
A = Ansatzring,
K = Kleinkalibriges Ansatzrohr.

Die Stammkultur wird alle 8 Tage in Kulturkölbchen, die 10 ml Katznelson-Nährboden (NB) mit Bierwürze enthalten, übergeimpft. Diese Achttagekulturen werden in 2 oder 3 Zwölfstundenkulturen mit Katznelson-NB ohne Bierwürze vitamin-B_1-frei gemacht. An Nährböden werden benötigt: NB nach Katznelson: 1,0 g KH_2PO_4, 0,3 g $MgSO_4$, 0,1 g NaCl, 0,1 g $CaCl_2$, 30,0 g Pepton, 100,0 g Glucose, 1000 ml Aqua dest. NB nach Haag: 0,5 g $MgSO_4$, 2,0 g NH_4NO_3, 5,0 g KH_2PO_4, 100 g Glucose, 1000 ml Aqua dest.

Jeder Apparat wird mit 14,5 ml Haag-NB, 2,5 ml Hefesuspension und mit 1 ml Test-Aneurinlösung (enthaltend 1 γ, 0,1 γ und 0,01 γ Aneurin), bzw. 1 ml des zu untersuchenden Extraktes beschickt. Dabei verfährt man so, daß man für 8 Apparate das neunfache der angegebenen Mengen in ein großes Becherglas zusammengießt und davon mittels Bürette je ein Viertel in kleinere Bechergläser füllt. Dann entfallen auf ein kleines Becherglas je 2,25 ml an Aneurintestmenge und Extrakt. Nach Zugabe dieser Mengen werden die Bechergläser 1 bis $1^1/_2$ Stunden im Thermostaten bei 35° aufbewahrt, damit die Hefe das Aneurin aufnehmen und in Cocarboxylase umwandeln kann. Danach werden aus jedem Becherglas je 2 Apparate beschickt, indem man aus einer Bürette

[1] Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta **33**, 253 (1947).

je 17 ml zulaufen läßt. Der Stopfen wird auf das Gärgefäß so aufgesetzt, daß keine Luftblase zwischen Stopfen und Gärsubstrat gebildet wird. Nach einstündigem Stehen im Thermostaten (zum Temperaturausgleich) setzen die halbstündlich erfolgenden Ablesungen ein, die so lange fortgesetzt werden, bis die Gärkurven in Geraden übergehen, was nach 8-12 Ablesungen erreicht ist.

Die Extrakte werden aus den zu untersuchenden Substanzen so gewonnen, daß 5 g Substanz mit $^1/_2$ bis 1%iger Salzsäure versetzt, mit gereinigtem Quarzsand verrieben, dann mit Salzsäure quantitativ in ein Becherglas übergespült und mit 80 ml Salzsäure 5 Minuten im Wasserbad erhitzt werden. Dadurch wird das Aneurin aus seinen Verbindungen freigesetzt. Nach dem Filtrieren wird mit $CaCO_3$ neutralisiert, nochmals filtriert und dann auf 100 oder 150 ml aufgefüllt. Bei Flüssigkeiten bringt man die Lösung durch Zugabe stärkerer Salzsäure auf die Konzentration von 1%. Die Extrakte müssen innerhalb 24 Stunden für die Bestimmung verwendet werden.

Zur Auswertung trägt man die gebildete Menge an CO_2 gegen die Zeit auf. Zieht man nun eine zur Zeitachse senkrechte Gerade T, die alle Gärungsgeraden schneidet, so erkennt man an den mit Testaneurin erhaltenen Gärkurven, daß die Abschnitte auf T den Logarithmen der Aneurinkonzentrationen proportional sind. Trägt man also diese Abschnitte gegen die Logarithmen der Aneurinkonzentration auf, so läßt sich graphisch leicht die gesuchte Menge an Hand des T-Abschnittes der mit dem Extrakt erhaltenen Gärkurve ermitteln. Beispiele und Tabellen, die die gute Übereinstimmung mit der Thiochrommethode zeigen, im Original. Die Fehlergrenze der Methode wird mit 3% angegeben. L. Acker.

Ein Verfahren zur Bestimmung gelöster Ascorbinsäure aus der Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt F. S. Okolov[1]. Die Oxydation von Jodwasserstoff mit Wasserstoffperoxyd wird in Gegenwart von Ascorbinsäure, die ein stärkeres Reduktionsmittel ist als Jodwasserstoff, verzögert. Zwischen der zugegebenen Ascorbinsäuremenge und der Zeit bis zum Eintritt der Hauptreaktion, der Oxydation von Jodwasserstoff, besteht die lineare Abhängigkeit $y = ax$, wo y = Ascorbinsäuremenge, x = Verzögerung der Reaktion in Minuten und a eine Konstante sind, bei den durchgeführten Versuchen ist $a = 0{,}56$. Die angewandte Ascorbinsäurekonzentration betrug 1—20 mg in 100 ml Mischung. Die Versuche wurden bei 18° durchgeführt. Eine Temperaturerhöhung um 10° beschleunigt die Reaktion um das 2,2fache.

Zu 100 ml Asorbinsäurelösung werden 5 ml 10%ige Schwefelsäure, 2 ml 5%ige Kaliumjodidlösung, 3 ml %ige Stärkelösung und zum Schluß 1,25 ml 1%ige Wasserstoffperoxydlösung zugegeben. Es wird die Zeit nach der Zugabe von Wasserstoffperoxyd bis zur eintretenden Blaufärbung der Lösung gemessen. Die Intensität der Färbung wird mit einer Standardlösung verglichen.

[1] Gig. i San. (Hygiene u. Sanitätswesen)[Russisch], **3**, 25 (1949).

Es ist wesentlich, daß die verwendete Schwefelsäure chemisch rein ist. Verunreinigungen wirken katalytisch auf den Reaktionsverlauf. Die angeführte Methode ist daher nur für reine Ascorbinsäurelösungen anwendbar. Bei Untersuchungen von pflanzlichen Extrakten und biologischen Lösungen auf Ascorbinsäuregehalt gibt die Methode sehr abweichende Ergebnisse. A. Trofimow.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur Methodik der Phosphorsäurebestimmung mit Photo-Rex und Zinnchlorür geben W. Jessen und G. Constantin[1] zwei praktische Vorschläge, um eine mangelhafte Wirksamkeit der Zinnchlorürlösung auszuschalten:

1. Zur Kontrolle der Wirksamkeit werden 10 ml einer Zinnchlorürlösung (0,4 g Zinnchlorür in 100 ml 17,0%iger Salzsäure, hergestellt durch Verdünnen von 460 ml 37%iger Salzsäure zu 1 Liter) mit einer Jodlösung (14 ml n Jodlösung mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt) titriert. Der Verbrauch soll 10 ml betragen. Die Anzahl Milliliter, welche über 10 verbraucht wurden, werden als ml Salzsäure zu je 10 ml der Zinnchlorürlösung zugesetzt.

2. 460 mg Zinn werden in 115 ml 37%iger Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 250 ml verdünnt, indem ein am Boden durchlöchertes Reagensglas, in welchem sich Zinn befindet, in einen mit Salzsäure gefüllten, bei 115 ml markierten Schüttelzylinder so hineingehängt wird, daß das Zinn gerade mit Salzsäure bedeckt ist. Nach 24 Std ist alles Zinn in Lösung gegangen, so daß eine am Abend angesetzte Lösung am nächsten Morgen gleich benutzt werden kann. W. Grütz.

Eine Mikroextraktionsapparatur zur Extraktion von Zucker aus Pflanzenmaterial beschreiben H. Stern und P. L. Kirk.[2] Die für Flüssigkeitsmengen von 75—200 λ (1 $\lambda = 10^{-6}$ Liter) verwendbare Apparatur ist so konstruiert, daß die Hauptmenge des Extraktionsmittels in flüssigem Zustande bleibt und das Kondensat unbehindert abtropft. Die Beheizung erfolgt durch Widerstandsdrähte und ist regulierbar. Bei der Extraktion von Wurzelspitzen von Zwiebeln kamen Mengen von 0,3—3 mg zur Anwendung. Nach mehrstündiger (6—20 Std) Extraktion wurde der Extrakt eingeengt und nach Überführen in ein kleines Röhrchen auf 10 λ im Vakuum eingedampft. Nach Zugabe von 5 λ Bleiacetat, 10 λ Natriumphosphat wurde gemischt, zentrifugiert und durch eine Mikrofiltriervorrichtung filtriert. Vom Filtrat wurden nach Ergänzung auf 200 λ jeweils aliquote Mengen zur Zuckerbestimmung verwendet. L. Acker.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde, 44 (89), 168 (1949).

[2] J. biol. Chem. 177, 43 (1949).

Zur Feststellung des Nitratgehaltes in gemischten Celluloseestern betupft A. G. ROBERTS[1] die daraus hergestellten Filme mit Diphenylaminlösung und vergleicht die dabei entstehende Blaufärbung mit der auf Filmen von bekanntem Nitratgehalt hervorgerufenen. Die Reaktion eignet sich für Nitratgehalte von 0,005% bis 10%, ist allerdings im Bereiche von 2—6% am ungenauesten. In diesem Falle muß man mit Hilfe von Celluloseacetobutyrat geeignete Nitratkonzentrationen herstellen. Einen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate übt der Wassergehalt der schwefelsauren Diphenylaminlösung aus. weniger bedeutend ist der des Diphenylamins. Zur Bereitung eines geeigneten Reagenses für möglichst weiten Bereich empfiehlt der Verfasser, 0,1 g Diphenylamin in 30 ml Wasser zu suspendieren und hierzu 100 ml 96%ige Schwefelsäure zu geben. Für die Beobachtung der Reaktion kann man sowohl von der Zeit ausgehen und feststellen, welcher Standardfilm in der gleichen Zeit wie der zu prüfende eben einen blauen Fleck erkennen läßt, oder von der Farbtiefe, welche bei gleichzeitig aufgebrachtem Reagens hervorgerufen wird. A. EICHLER.

Die Bestimmung von Natrium, Kalium, Aluminium und Zink in Carboxymethylcellulose-Derivaten war mit Rücksicht auf die zunehmende Bedeutung dieser Verbindungen Gegenstand einer umfangreichen Untersuchung von E. P. SAMSEL, SPENCER H. BUSH, ROBERTA L. WARREN und A. F. GORDON[2]

Aufschluß der Proben: Im kalibrierten 50 ml-KJELDAHL-Kolben wird die bei 105° C getrocknete Probe eingewogen. Man erhitzt im elektrischen Muffelofen bei 400° C 20 min lang, läßt auskühlen und versetzt mit 5 ml 30%iger H_2O_2.-Lösung. Die Lösung soll dann klar geworden sein. Man erhitzt bis zum Aufhören des starken Siedens; es bleiben nur 2—4 ml Schwefelsäure zurück.

Na-Bestimmung: Eine Einwaage von 0,25 g wird aufgeschlossen, im Kolben mit 20 ml Wasser verdünnt und gegen Methylorange mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Nach Auskühlung füllt man auf 50 ml auf und entnimmt 10 ml, die auf 5—7 ml eingeengt werden. Man fällt hierauf als Natriummagnesiumuranylacetat[3], löst den im GOOCH-Tiegel gesammelten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, reduziert im JONES-Reduktor und titriert mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator nach dem Verfahren von J. M. KOLTHOFF und J. J. LINGANE[4]: % Na = 0,7666 × verbr. ml $K_2Sr_2O_7$.

Al-Bestimmung mit 8-Oxychinolin: Die aufgeschlossene Einwaage von 0,5 g wird mit 30 ml Wasser versetzt und in einen 400 ml-Becher übergeführt. Man neutralisiert mit Ammoniak gegen Phenolphthalein bis zum Entstehen eines Niederschlags. Dann säuert man mit konz. Schwefelsäure gerade an und verdünnt auf 200 ml. Nach Erhitzung der Lösung auf 70° C fügt man 25 ml Oxinlösung (80 g Oxin + 120 ml Eisessig im Liter) und 35—45 ml Ammoniumacetat-Lösung lang-

[1] Analytic Chemistry **21**, 813 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **20**, 142 (1948).

[3] Vgl. FRESENIUS, R., und G. JANDER, Handbuch d. analytischen Chemie, III. Teil, Bd. Ia, S. 28.

[4] J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1871 (1933); vgl. diese Z. **99**, 121, 136 (1934).

sam unter Umrühren zu und hält 20—30 min bei dieser Temperatur. Man filtriert durch einen 1 G 3-Glastiegel und wäscht 6—8mal mit je 15—20 ml Wasser, worauf bei 125° C 1,5 Std getrocknet wird: % Al = 11,746 × Auswaage.

Colorimetrische Al-Bestimmung: Die mit 30 ml Wasser verdünnte Aufschlußlösung wird auf 50 ml aufgefüllt. 0,2 ml dieser Lösung verdünnt man im 25-ml-Maßkolben auf 10 ml, setzt 1,0 ml 1:9 verdünnter Salzsäure hinzu und 1,0 ml 0,2%iger Ammoniumaurintricarboxylat-Lösung, mischt und fügt 10 ml Ammoniumacetatlösung zu, um auf p_H 5,5 einzustellen. Nach dem Auffüllen zur Marke photometriert man nach 15 min gegen eine Blindlösung unter Verwendung eines Grünfilters. Der Al-Wert wird an einer entsprechend gewonnenen Eichkurve abgelesen.

K-Bestimmung: Eine Einwaage von 0,5 wird aufgeschlossen und zur Trockne eingedampft. Nach Abkühlung löst man den Rückstand in 4—5 ml 1:2 verdünnter Salpetersäure und spült mit 3 ml Wasser in einen 150 ml-Becher. Man fügt 3 ml Wasser, 1 g Perjodsäure zu, rührt um, wartet 3—4 min und setzt 90 ml einer Mischung gleicher Volumina von aldehydfreiem Äthanol und entwässertem Äthylacetat hinzu. Im Eisbad wird das Rühren 30 min lang fortgesetzt. Man filtriert durch einen Gooch-Tiegel, wäscht mit wasserfreiem Äthylacetat von 0° C, gibt den Tiegel samt Inhalt in einen Becher und fügt 125 ml Borsäure-Boraxpuffer zu (je 40 g Borsäure und Borax im Liter). Nach Auflösung des Niederschlags setzt man 3 g KJ zu und titriert mit 0,1 n Arsenitlösung auf Farblos: % K = 0,3936 × verbrauchte ml 0,1 n As_2O_3-Lösung. Bei sehr kleinen K-Mengen ist die Perjodsäure-Menge auf 1,5—2,0 g zu erhöhen. Übersteigt die Na-Menge 70 mg, so wird das Alkohol-Äthylacetat-Gemisch verdoppelt, ebenso bei Zn-Gegenwart.

Zn-Bestimmung: Die aufgeschlossene Einwaage von 0,5 g überträgt man in einen 250 ml-Becher, fügt 15 ml 6 n Schwefelsäure zu und stellt auf etwa 125 ml ein, setzt 2 g Ammoniumsulfat zu und titriert mit ferricyanidhaltiger Lösung von Kaliumferrocyanid unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator[1]. Der Titer der Maßflüssigkeit wird gegen eine Lösung von reinem Zink eingestellt. % Zn = 100 × × Faktor × verbrauchte ml Maßflüssigkeit/Einwaage. Der Faktor soll zwischen 0,0051 und 0,0053 liegen. H. Freytag.

Der Cellulose- und Gesamtkohlenhydrat-Gehalt des Buchenholzes kann nach W. Overbeck[2] nach den folgenden Arbeitsweisen genau erfaßt werden: Zur Cellulose-Bestimmung wird das Holz vier aufeinanderliegenden Operationen unterworfen: Teilhydrolyse (sog. Vorhydrolyse), Behandlung mit ClO_2 nach E. Schmidt, Nachbehandlung mit 5%iger Natronlauge unter N_2, anschließend Behandlung mit alkoholischer Salpetersäure nach Kürschner. Die erste und dritte Behandlung dienen zur Entfernung der Holzpolyosen, die zweite und vierte zur Zerstörung des Lignins. Die Vorhydrolyse wird mit verdünnter Schwefelsäure, H_2O oder Pufferlösungen durchgeführt. Unabhängig von der Stärke der Einwirkung in dieser Stufe ergab sich der Cellulosegehalt stets zu 38,6%. Unterblieb die Vorhydrolyse, so wurden um 1% höhere und stark schwankende Werte erhalten, was offenbar auf die nicht vollständige Lösung von Ligninkohlenhydratbindungen zurückzuführen ist.

[1] Vgl. Cone, W. H., u. L. C. Cady: J. Amer. Chem. Soc. **49**, 356 (1927); vgl. auch diese Z. **74**, 214 (1928); J. M. Kolthoff: Die Maßanalyse, 2. Aufl., 2. Teil, S. 262, Berlin 1931.

[2] Angew. Chem. **61**, 219 (1949).

Der Gesamtkohlenhydrat-Anteil kann nach 2 Methoden bestimmt werden. 1. Durch eine in 2 Stufen durchgeführte Verzuckerung (mit H_2O unter Druck und mit 72%iger Schwefelsäure. 2. Durch einen Calciumbisulfitaufschluß, wobei von dem Rückstand die Nichtkohlenhydrat-Anteile (Asche und Lignin) abgezogen und die gelösten Kohlenhydrate zugezählt wurden. In beiden Fällen wird die während der Behandlung unvermeidliche Zuckerzerstörung berücksichtigt. Es ergab sich, daß diese nur die in Lösung befindlichen Monosen betrifft. Ihr Ausmaß wird ermittelt an besonderen unter gleichen Bedingungen verlaufenden Ansätzen. Im Falle der Zellstoffkochung wurden Proben der Aufschlußflüssigkeit dem Kocher zu bestimmten Zeiten entnommen und getrennt in einem Autoklaven in gleicher Weise wie der Gesamtansatz weiterbehandelt. Die Verluste wurden ferner kontrolliert durch Vergleich der im Ausgangsholz enthaltenen Menge an Pentosan mit der im Hydrolysat bzw. in der Aufschlußlösung noch feststellbaren.

Nach beiden Methoden ergab sich der Gesamtkohlenhydrat-Anteil zu 68,4% bzw. 68,8%. Er besteht aus 38,6% Cellulose (siehe oben) und 30% Holzpolyosen. Zusammen mit 22,6% Lignin, 6,8% Acetyl+Methoxyl und 2% Asche, Harz und Protein ergibt dies 100,0%. H. Haas.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in festen Brennstoffen stellt D. J. W. Kreulen[1] fest, daß die in dem Bericht von J. Hamaker[2] über die Ergebnisse der Normalisationskommission für feste Brennstoffe gemachte Mitteilung, wonach die Methode nach Stadnikow[3] niedrigere Resultate bei der Schwefelbestimmung liefere als die Eschka-Methode, im Widerspruch steht zu den Ergebnissen, die nach der Originalvorschrift von Stadnikow selbst erzielt wurden. Es wird dann vom Verfasser in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen, daß die Arbeitsvorschrift, die von der Normalisationskommission angegeben ist, in 5 Punkten von der Originalvorschrift nach Stadnikow abweicht. Es ergibt sich daher lediglich, daß die von der Normalisationskommission untersuchte Tiegelmethode andere Werte gibt als die Eschka-Methode. Es besteht daher kein Grund daran zu zweifeln, daß die Ergebnisse, die nach der Originalmethode von Stadnikow erhalten wurden, höher liegen als die nach der Eschka-Methode. In einer Nachschrift zur vorliegenden Veröffentlichung gibt J. Hamaker an, daß die Bemerkungen von D. J. W. Kreulen im allgemeinen richtig sind. F. Meyer-Wildhagen.

Die Inhaltsanalyse von Schmierölen durch selektive Adsorption bearbeiten C. Zerbe und H. Höter[4] mit dem Ziel einer schonenden und weitgehend nach wichtigen Eigenschaften ordnenden Gruppenzerlegung der Öl-Inhaltsstoffe. Die Verfasser finden, 1. daß die Adsorptionsmethode

[1] Chem. Weekbl. **45**, 76 (1949).
[2] Chem. Weekbl. **44**, 738 (1948).
[3] Stadnikow, G. u. N. Titow: Brennstoff-Chemie **13**, 285 (1932).
[4] Erdöl u. Kohle **2**, 133 (1949).

eine höhere Trennschärfe für Naturöle ergibt und bessere Anpassungsfähigkeit zeigt, als die Extraktionsmethode nach TIJMSTRA, 2. daß ein innerer Zusammenhang zwischen Brechungsindex n und Viscositätsindex V.-I. besteht, 3. daß mit Syntheseölen ebenfalls eine gute Trennschärfe erzielbar ist. — Ausgangsmaterial für beide, an verschiedenen Orten durchgeführte Versuchsreihen sind je ein entparafiniertes Leicht- und Schwer-Maschinenöldestillat aus Zistersdorfer Rohöl (Österreich). —

Nach der Adsorptionsmethode wird im optimalen Versuch die Lösung von 50 g Öl in 50 ml Petroläther durch eine Säule von 7,5 cm ∅ aus 500 g bei 120° C entwässerter Aktiv-Bleicherde und 2 cm Al_2O_3 (standardisiert nach BROCKMANN) unter CO_2-Überdruck von 150 mm Hg in schneller Tropfenfolge filtriert. Nach erschöpfender Eluierung mit Petroläther (etwa 2 l) werden die restlichen Harzanteile mit Chloroform-Methanol (70:30) verdrängt. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels werden 10—15 möglichst gleiche Fraktionen erhalten, deren Ausbeute und n-Werte man bestimmt (n_{20} u. n_{60}); daraus werden die n-Werte der Aufmischungen der Fraktionen (1 + 2; 1 + 2 + 3; usw.) berechnet. Von einer anteilmäßigen Aufmischung der ersten Fraktionen (bis etwa 25%) wird zur Kontrolle n_{20} bestimmt und V.-I. aus sehr genauen Messungen bei 3 Temperaturen ermittelt. Ein zweites Wertpaar (n_{20}, V.-I.) wird aus einem harzfreien Raffinat erhalten, das durch Schütteln von 30 g Ausgangs-Öl in der zehnfachen Menge Petroläther mit 100% der oben bezeichneten Bleicherde erhalten wird. In einem n_{20}-V.-I.-Diagramm gestattet die durch beide Wertpaare festgelegte Gerade alle anderen V.-I. aus den Brechungszahlen n_{20} der Fraktionsaufmischungen zu ermitteln.

Diese lineare Beziehung zwischen n und V.-I. gilt für Fraktionen eines und desselben Ausgangsöles und wird durch empirisch gewonnene Diagramme belegt.

Nach der Extraktionsmethode von TIJMSTRA werden 1—2 kg Öl im Gegenstrom mit über CaO destilliertem Furfurol behandelt (Querstrom-Methode). Aus jeder Fraktion wird durch Einengen und Kühlen eine aromatenarme Phase abgetrennt und zum Waschen im Gegenstrom benutzt (Backwash-Prinzip). Das Furfurol wird aus den Extrakten entfernt durch Abdestillieren bis 120° Bodentemperatur (bei 10—20 mm Hg-Druck). Der verbleibende Rest wird, eventuell nach Verdünnen mit Benzol oder aromatenfreiem Benzin, mit gesättigter Bisulfitlösung ausgeschüttelt. Das Raffinat wird direkt mit Bisulfitlösung behandelt. Die Aufmischung der Fraktionen erfolgt wie bei der Adsorptions-Methode.

Drei Versuche mit Leichtöl und 2 Versuche mit Schweröl werden ausgewertet. Die Kennzeichnung des Verlaufes durch n erweist sich beim Vergleich mit dem Verlauf anderer Kenndaten als ausreichend, zumal die lineare Beziehung n-V.-I. gefunden wurde.

Syntheseöle sollen später ausführlich behandelt werden.

W. SCHMIEDEN.

Spektrographische Bestimmung von Chlor in Textilien. Von der bekannten BEILSTEINschen Halogenprobe ausgehend, und zugleich angesichts der guten spektrographischen Erfaßbarkeit des Fluors als CaF_2 versuchen W. W. A. JOHNSON und D. P. NORMAN[1] minimale Restmengen Chlor in Textilien, in analoger Weise an Metall gebunden, spektrographisch zu bestimmen. Die photographische Auswertung des Cu-Cl-

[1] Amer. Dyestuff Reporter **38**, 361 (1949).

und des Ca-Cl-Spektrums erwies sich als mangelhaft. Bessere Erfolge wurden mit Hilfe des Al-Cl-Spektrums, und zwar der Bande 2610 Å, erzielt, wobei allerdings kleine Cl-Mengen von aus der Atmosphäre stammenden C-Banden überdeckt werden. Diese Schwierigkeit ließ sich aber durch Bogenentladung *im Vakuum* beheben, wobei in den Textilproben Cl-Mengen bis herab zu 5γ bestimmt werden konnten. Die Spannung muß hierbei mindestens 1000 Volt, die Stromstärke 1 Amp. betragen.

Als empfindlichste und genaueste *Arbeitsweise* wird die folgende empfohlen: 1 Quadratzoll mit der Schere zerschnitzelten Gewebes wird, mit 0,1 g Cl-freiem Aluminium-Pulver gemischt, in ein kleines Becherchen (aus $^1/_4$zölligem Messing- oder Kupferstab gefertigt) gegeben. Dieses ist in einem evakuierbaren Glasrohr in geeigneter Weise gegenüber einer zweiten Elektrode angebracht, deren Abstand von der Oberfläche der Probe 1 cm betragen soll. (Bei zusammengehörigen Bestimmungen ist dieser Abstand jeweils genau zu reproduzieren.) Zur Befestigung der Elektroden wird Wolfram vorgeschlagen, die Einführung der Stromdrähte geschieht in üblicher Weise. Man evakuiert auf 2 mm Hg und entlädt für die Dauer von etwa 1 min. Maßgebend für die Auswertung ist die relativ scharfe Al-Cl-Bande 2610 Å. Diese ist kaum verwechslungsfähig und auch mit kleinen Spektrographen von niedriger Dispersion aufzunehmen. Quantitative Bestimmungen können, wie üblich, mittels bekannter Eichspektra durchgeführt werden, wobei für Wolle und Baumwolle getrennte Vergleiche erforderlich sind. R. Klockmann

Um bei der Humusbestimmung nach dem Bichromatverfahren ohne Kaliumjodid auszukommen, titriert B. Kurmies[1] das zur Oxydation von Kohlenstoff nicht verbrauchte Bichromat mit Eisen(II)-sulfat-Permanganat. Gegen Ende der Titration geht die Farbe von grün nach blau über und schlägt beim Endpunkt in violett um. Der Umschlag ist scharf und gut erkennbar. Eine Entfärbung der Eisen(III)-Ionen durch Phosphorsäurezusatz ist überflüssig, da die grünen Chrom-Ionen überwiegen. Wenn die von F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg[2] angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten werden, ist eine Verdünnung der Titrationsflüssigkeit nicht erforderlich.

Arbeitsgang: 1—5 g Probe werden mit 40 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach 10 min unter Kühlung mit 25 ml 2 n Kaliumbichromatlösung versehen. Nach 1½stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad wird nach dem Abkühlen auf 250 ml aufgefüllt. Zu 25/250 ml fügt man 30 ml 0,2 n Ferrosulfatlösung und titriert den Überschuß mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zurück. Bei jeder Bestimmungsreihe wird ein Blindversuch angesetzt.

Die Differenz zwischen der für den Blindwert ermittelten Bichromatmenge (b) und der der Analysenlösung (c) ergibt die zur Oxydation der organischen Substanz verbrauchte Menge Bichromat (a).

$$a = b - c$$

In Äquivalenten ausgedrückt, gilt folgende Formel:

$$a = (m - n_1) - (m - n_2) = n_2 - n_1$$

m = Äquivalente Ferrosulfat, zu z ml Blindlösung gegeben (die gleiche Menge auch zu z ml Analysenlösung).

[1] Z. Pflanzenernähr., Düngung, Bodenkunde 44 (89), 121 (1949).

[2] Alten, F., Wandrowsky, B., u. E. Knippenberg: Beiträge zur Humusbestimmung, Ergebnisse der Agrikulturchemie. IV. Band, S. 61 (1935).

n_1 = Äquivalente Permanganat, welche zurücktitriert wurden.
n_2 = Äquivalente Permanganat, bei der Analysenlösung zurücktitriert.

Die Permanganatlösung muß eingestellt werden. 1 ml 0,1 n Bichromatlösung [= 1 ml 0,1 n Permanganatlösung zeigt 0,3 mg C an.

Berechnung des Gesamtkohlenstoffes:

$$\% = \frac{0{,}0003\ (n_2 - n_1) \cdot 10 \cdot 100}{\text{Einwaage}}$$

Nach M. Trénel und P. Pfeffer[1] kann man bei nicht zu hoher Schwefelsäurekonzentration auch 10 min zum Sieden erhitzen, statt $1\frac{1}{2}$ Std im siedenden Wasserbad zu belassen. Um Sauerstoffabspaltung des Bichromats in der Siedehitze zu vermeiden, muß das Reaktionsgemisch vorher mit Wasser (25 ml) verdünnt werden. Bei Untersuchungen verschiedener Substanzen wie Traubenzucker, Cellulose, Stroh, Torf, Huminsäure und einiger Böden nach beiden Methoden, traten bei der nach Trénel und Pfeffer[1] negative Differenzen auf, welche anscheinend auf einen systematischen Fehler hinweisen. Die Ergebnisse werden sicherer, wenn im Wasserbad erhitzt wird. W. Grütz.

Zur Bestimmung von Fungiciden (Salicylanilid, Pentachlorphenol, Quecksilberverbindungen) in Lacken und Holz-Schutzanstrichmitteln gibt M. H. Swann[2] folgendes Verfahren an:

Extraktion und Reinigung von Salicylanilid und Pentachlorphenol. Man bereitet durch öfteres Ausschütteln von 3 g Lack mit 40 ml Äther (oder zunächst mit Benzol, um Harzausfällungen zu vermeiden) und 20 ml 2,5%iger Natronlauge einen Auszug, der nach Verjagen des Äthers mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt wird. 50 ml davon werden mit 6 n Salzsäure tropfenweise bis p_H 1,0 angesäuert und 3 mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wird mit 5 ml Wasser gewaschen und dann 5mal mit je 20 ml 0,1 n Natronlauge extrahiert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand 1 Std bei 110° getrocknet. Man löst den Rückstand hierauf unter Erwärmen in Wasser und füllt mit Wasser auf 50 ml auf.

Zum *qualitativen Nachweis* von Salicylanilid und Pentachlorphenol säuert man 10 bis 20 ml dieser Lösung mit 6 n Salzsäure auf p_H 1,0 an, erwärmt auf 50° und kühlt dann scharf. Die Fungicide scheiden sich ab, werden abfiltriert, worauf man Salicylanilid im Niederschlag als violettes Eisensalicylat (mit Eisen(III)-chlorid) oder mit der Anilidreaktion nach J. Tafel[3] identifizieren kann. Pentachlorphenol wird durch die Beilsteinprobe mit Kupfer festgestellt.

Enthält die Probe außer Pentachlorphenol andere Phenole, so werden 50 ml des alkalischen Extraktes auf p_H 1,0 angesäuert, auf 100 ml verdünnt und nach 12 Std durch einen Asbesttiegel filtriert. Pentachlorphenol befindet sich bis auf 3 mg im Niederschlag. Diese sind bei quantitativen Bestimmungen zu berücksichtigen. Der feuchte Niederschlag wird mit 0,1 n Natronlauge gelöst, die Lösung wird wie oben angegeben weiterbehandelt.

Colorimetrische Bestimmung von Salicylanilid. Von der Stammlösung werden 2, 5, 10 ml abgemessen, auf 75 ml mit Wasser aufgefüllt, mit 6 n Salzsäure, gegen Ende mit 0,1 n Salzsäure genau auf p_H 5,0 gebracht, nach einstündigem Stehen

[1] Trénel, M., u. P. Pfeffer: „Der Forschungsdienst", Sonderheft 2, 207 (1935).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 804 (1949).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 412 (1892); vgl. diese Z. **33**, 81 (1894).

filtriert, nachgewaschen, mit 2 ml Eisensalz-Lösung (1,0 g $FeCl_3 \cdot aq$ in 100 ml 0,1 n-Essigsäure) versetzt, auf 100 ml gebracht und mit Photozelle und grünem Lichtfilter (525 mμ) gemessen. Der Gehalt wird der Eichkurve entnommen.

Colorimetrische Bestimmung von Pentachlorphenol. Je 2, 5, 10 ml der Stammlösung werden mit Wasser auf 400 ml ergänzt und mit konzentrierter Salzsäure auf p_H 1,0 angesäuert. Nach einstündigem Stehen wird filtriert, nachgewaschen, mit Natronlauge neutralisiert und ein Überschuß von 5 ml 10%iger Natronlauge zugegeben. Im Wasserbad wird auf 20—30 ml eingeengt, dann im Scheidetrichter nach Ansäuern mit 6 n Salzsäure auf p_H 1,0 mit 3mal 20 ml Benzol ausgezogen. Der vereinigte Auszug, mit 5 ml Wasser gewaschen und filtriert, wird mit 10 ml 10 n Salpetersäure und 1 ml 10%iger Salzsäure in leicht zugestopftem Erlenmeyer-Kolben zu Tetrachlorchinon oxydiert. Nach 20 min langem Erwärmen bei 70° im Wasserbad wird im Scheidetrichter mit 2mal 150 ml Wasser ausgeschüttelt. Die gewaschene Benzolschicht, auf 100 ml gebracht, wird nach 30 min mit blauem Lichtfilter (425 mμ) photometriert. Der Gehalt ergibt sich aus der Eichkurve.

Hg-Isolierung aus Hg-haltigen Fungiciden. 5 g Lack + 5 ml Alkohol werden 30 min auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit 5 ml Äthanolamin und 0,15 g metallischem Natrium 45 min am Rückflußkühler reduziert. Man verdünnt mit 50 ml Aceton oder Methanol, läßt das Quecksilber absitzen und saugt die Flüssigkeit bis auf weniges (Hg bedeckt halten!) ab, wäscht mit Aceton oder Methanol harzfrei, und schließlich mit Wasser. Man löst das Quecksilber dann in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit 75 ml Wasser, filtriert und füllt auf 100 ml auf.

Quantitative Hg-Bestimmung. Die 2—20 mg Hg enthaltende salpetersaure Lösung wird auf 50 ml verdünnt, mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bis zur Rotfärbung versetzt; hierauf fügt man 5 ml 6 n Salzsäure zu und läßt auf dem Wasserbade eine 1%ige Lösung von Reinecke-Salz (Ammoniumtetrarhodandiamin-chromat in 0,05 n Salzsäure) zutropfen, und zwar etwa 1 ml Lösung je mg Quecksilber. Nach 5 min filtriert man durch einen Asbesttiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet 1 Std bei 110° und wägt. Das Filtrat wird mit weiterem Fällungsreagens versetzt. Ein etwa entstandener Niederschlag wird mit der Hauptmenge im Tiegel vereinigt.

H. Zellner.

Bei der Verteilungschromatographie der Aminosäuren verwenden R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin[1] mit Dampf gesättigtes Filterpapier als Adsorptionsmittel. Zur Entwicklung werden benutzt n-Butanol, Phenol, Kollidin und Benzylalkohol. Das Filterpapier wird getrocknet, mit Lösung von Ninhydrin besprüht und erhitzt, wobei sich die Aminosäuren durch Färbung zu erkennen geben. Die Anwesenheit von NH_3 verzögert die Entfernung von Asparagin- und Glutaminsäure und beschleunigt diejenige von Asparagin, Histidin, Lysin und Ornithin.

L. Acker.

Die Bestimmung von 1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan in technischem DDT, das zur Hauptsache aus der genannten Verbindung und 1-Trichlor-2-(p-chlorphenyl)-2-(o-chlorphenyl)-äthan besteht, nehmen St. I. Christol, R. A. Hayes und H. L. Haller[2] folgendermaßen vor: Sie stellen sich eine bei 25° gesättigte Lösung der obigen Verbindung

[1] Biochem. J. 38, Nr. 1 Proc. IX (1944); durch Chem. Zbl. **116**, II, 41 (1945).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 470 (1945); durch Chem. Zbl. **116**, II, 561 (1945).

in 75%igem wäßrigem Alkohol her, lösen dann das technische DDT durch Kochen am Rückfluß auf, lassen bei 26—30° auskrystallisieren, saugen den Niederschlag ab und trocknen ihn bei 78—80°. Zu dem Ergebnis ist eine Korrektur von 1,4% zuzuzählen. Die Genauigkeit wird mit 1% angegeben. L. Acker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

A. Trofimow. K. Hinsberg.

Folgende Mikromethode zur Bestimmung der Summe der Alkaloide von Bellodonna und Datura im ultravioletten Licht wird von E. L. Koverga und A. S. Koverga[1] empfohlen:

Man befeuchtet 0,2—0,5 g fein zerkleinertes Material mit 0,25 ml 10%iger KOH-Lösung und läßt mit 10 ml Äther 24 Std stehen. Der Extrakt wird durch Watte filtriert, mit Äther auf 15 ml aufgefüllt und anschließend durch eine 2—4 cm starke MgO-Schicht filtriert. Das Filtrat wird mit 3 ml 0,01 n Schwefelsäure geschüttelt, mit 1 Tropfen gesättigter Chininsulfatlösung versetzt und in ultraviolettem Licht mit 0,01 n KOH-Lösung zurücktitriert. Farbumschlag der wäßrigen Lösung bei pH = 6,5 von Blau in Farblos. Für die Auswertung ist ein Blindversuch mit 25 ml Äther durchzuführen. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den nach der Methode von Keller erhaltenen Werten. A. Trofimow.

Über eine quantitative Bestimmung der wirksamen Bestandteile von Uzara berichtet Th. Bersin[2]. Der Wirkstoff von Uzara ist ein Steroid mit einer ringförmigen Lactongruppe. Auf Grund der Untersuchungen von Zimmermann über die Farbreaktion der Sexualhormone mit m-Dinitrobenzol war eine ähnliche Farbreaktion für Uzarin zu erwarten. Die Verwendung von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol erwies sich als günstiger, jedoch ist auch hier die Farbe nur 20 sec beständig und schlägt dann von blau in blau-grün um, so daß eine Colorimetrie sehr erschwert ist. Immerhin konnte durch Verwendung des Becherglascolorimeters nach B. Lange eine Auswertung des Gehaltes der Uzaradroge und von Uzaraextrakten durchgeführt werden und es ergab sich, daß Präparate aus dem Jahre 1939—1947 einen konstanten Gehalt an wirksamen Uzaraglucosiden besitzen.

Ausführung: 7,5 ml einer Uzaraglucosidlösung in 45%igem Alkohol mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,07% werden mit 15 ml einer 0,5%igen Lösung von Chlor-Dinitrobenzol in 96%igem Alkohol versetzt. Als Leerwert dient eine Mischung von 7,5 ml 45%igem Alkohol und 15 ml Chlor-Dinitrobenzollösung. In beide Gläser gibt man in einem Schuß 6 ml 10%iger KOH-Lösung in 45%igem Methanol und mißt sofort die Extinktion in beiden Lösungen. Dabei geht die Versuchslösung langsam über Rot in Blau über. Die Kontrolle wird langsam gelb. Berechnung erfolgt nach einer empirisch gefundenen Eichkurve. K. Hinsberg.

[1] Dokl. Vses. Akad. Sel'skochoz, Nauk i. V. I. Lenina (Abhandl. d. allruss. Akad. Landwirtsch. Wiss. „I. Lenin") **1**, 20 (1949) (Russisch).

[2] Angew. Chem. **61**. 190 (1949).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

H. Freytag. A. Trofimow

Zur Bestimmung von Jod in Blut beschreiben A. C. Connor, Roy E. Swensson, Ch. W. Park, C. Gangloff, R, Liebermann und G. M. Curtis[1] eine für klinische Laboratorien brauchbare Methode. Das Verfahren ist rasch und verhältnismäßig einfach durchführbar. Es wurden danach im normalen Blutserum 4—6 μg% proteingebundenes Jod gefunden, während der Gehalt an nicht an Protein gebundenem Jod 1—3 μg% beträgt. Gemessen wird der Jodgehalt an dem katalytischen Effekt, den das Jod auf die Reaktionen zwischen Cer(IV)-sulfat und arseniger Säure ausübt.

Für die Ausführung des Verfahrens wesentlich ist die unmittelbar vorangehende Waschung aller Glasgeräte mit Seife und warmem Wasser. Man spült 6mal mit Leitungs- und 2mal mit destilliertem Wasser. 9 ml Blut werden im Wassermann-Röhrchen 24 Std lang zur Serumabscheidung im Kühlschrank aufbewahrt. Nach dem Zentrifugieren werden 3 ml Serum in das 250 ml-Reaktionsgefäß pipettiert. Durch Zugabe von 24 ml Somogyi-I- und 3 ml -II-Lösung wird der Niederschlag von proteingebundenem Jod vervollständigt. Man schüttelt das Gemisch und zentrifugiert mit 1500 Umdrehungen/min 5 min lang. Der überstehende, etwa 15 ml betragende Anteil stellt die proteinfreie Fraktion dar und enthält das nicht gebundene Jod. 5 ml davon werden in das Evelyn-Colorimetergläschen pipettiert und wie das spätere Destillat behandelt. Der im Reaktionsgefäß verbleibende Niederschlag enthält das physiologisch bedeutsame proteingebundene Jod. Ihm werden 20 ml destilliertes Wasser zugesetzt; dann wird umgerührt und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird verworfen und der Niederschlag durch ein Gemisch von Chromsäure (2000 g CrO_3 techn. Reinheit in 1200 ml destilliertem Wasser gelöst) und Schwefelsäure (500 ml analysenrein werden mit 5 ml ebensolcher Salzsäure 2 Std lang gekocht und nach Abkühlung mit destilliertem Wasser auf 70% verdünnt). Das Gemisch besteht aus 3 ml Chrom- und 25 ml Schwefelsäure. Der Oxydationskolben wird mit einem doppelt gebohrten Gummistopfen verschlossen. Die kleinere Bohrung nimmt das in die Lösung tauchende Thermometer auf, die breitere dient dem Entweichen der Dämpfe. Mit einer Heizplatt wird das Reaktionsgefäß rasch auf 218° C erhitzt. Dann reguliert man die Temperatur auf 210° C ein und erhitzt hierbei 7 min lang. Nunmehr läßt man auf 70° C abkühlen und fügt 15 ml destilliertes Wasser zu, worauf die Temperatur auf 185° C ansteigt. Erneut läßt man auf 70° C abkühlen und wiederholt diesen Vorgang, um sämtliche flüchtigen Substanzen zu entfernen. Die Reaktion vervollständigt man mit 50%iger Phosphorsäure und setzt 30 ml destilliertes Wasser zu. Nun wird der Kolben an das Destillationsgerät angeschlossen.

Man pipettiert 1 ml der 1%igen Kalilauge in ein Evelyn-Colorimeterrohr, das mittels Schliffverbindung an das Destillationsgerät angeschlossen und in dem das Destillat aufgefangen wird. Das Gerät selbst montiert man über einer Heizplatte, so daß sie sich unter dem Reaktionsgefäß befindet und sein Inhalt zum Sieden gebracht wird. Nach Lösung wird das Kochen abgestellt, der Dampf kondensiert und die grüngefärbte Lösung steigt im Reagensrohr empor. In diesem Augenblick setzt man

[1] Surgery St. Louis **25**, 510 (1949).

5 ml der 50%igen Phosphorsäure aus dem Fülltrichter zu, was etwa 20 sec beansprucht. Es werden noch 2 ml destilliertes Wasser zugefügt und die Destillation 10 min lang fortgesetzt. Man entfernt die Heizplatte, öffnet den Verschluß des Fülltrichters und lockert das Colorimeterrohr am Glasschliff. Der Destillationsvorstoß wird einmal abgespült, das Colorimeterrohr abgenommen, verkorkt und in ein Wasserbad von 29° C gestellt. Genau so behandelt man das Colorimeterrohr, in dem sich das Jod des proteinfreien Filtrats befindet. Die Inhalte verdünnt man vorher auf 9 ml. Mikrobüretten entnimmt man 0,5 ml 0,2 n Lösung von arseniger Säure, 0,26 ml 2,4 n Salzsäure und 0,5 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in 30 sec-Intervallen. Der Zeitpunkt der Cer(IV)-sulfatzugabe wird festgehalten. Die colorimetrische Ablesung erfolgt jede Minute während eines Zeitraums von 5 min. Das Colorimeter wird auf die Blindlösung so eingestellt, daß 10 ml destilliertes Wasser die Ablesung 100 ergeben. Der Jodgehalt wird durch Vergleich mit einer Lösung bestimmt, die 1 μg/ml enthält.

Räume, in denen Jodlösungen, Jodessigsäure, Jodkrystalle usw. offen an der Luft stehen, sind für die Durchführung der Methode ungeeignet. Die störenden Ionen von Os, Hg, Ag, Rhodanid, Cyanid und Citrat kommen kaum vor. Chloride und Bromide wirken als schwache Katalysatoren, Fluoride hemmen die Reaktion. Ein Chloridüberschuß verlangsamt die Reaktion, Oxydations- und Reduktionsmittel stören. H. Freytag.

Mit dem Nachweis von Bromat in Blut und Harn beschäftigten sich A. L. Dunn und A. R. McIntyre[1] wegen des weitverbreiteten Gebrauchs von Bromatlösungen zur Wiederverfestigung der Haare beim Kaltwellen. Die Methode beruht auf der selektiven Entfärbung eines Azofarbstoffes, Evans-Blau, durch das Bromat-Ion in saurer Lösung. Evans-Blau hat gegenüber dem zum Bromat-Nachweis gewöhnlich verwendeten Methylorange den Vorzug der tieferen Farbe, so daß das Ausbleichen auch in gefärbten Flüssigkeiten zu beobachten ist. Chlorat, Jodat, Nitrat, Arsenat beeinträchtigen den Bromat-Nachweis mit Evans-Blau nicht, salpetrige Säure entfärbt den Farbstoff.

Ausführung: Zu 2 ml Blutplasma oder Harn fügt man 1 ml 3 n oder 4 n Salzsäure Beim Plasma ist zur Abscheidung der Proteine Zentrifugieren erforderlich. Dann versetzt man mit 0,1 ml (2 Tropfen) einer wässerigen 0,01%igen Lösung von Evans-Blau. Sofortiges Ausbleichen zeigt Anwesenheit von Bromat an. Liegt Verdacht auf gleichzeitige Anwesenheit von Nitrit-Ion vor, so zerstört man dieses vorher mit 0,25 g Harnstoff. Ist Bromat in einer 1 mg% $KBrO_3$ entsprechenden Menge vorhanden, so verlängert sich die Entfärbungszeit in Gegenwart von Harnstoff um 10—15 sec. H. Freytag.

Die Mikrobestimmung des Gesamtschwefels in biologischem Material kann nach W. G. Klimenko[2] durchgeführt werden, indem man die Substanz alkalisch hydrolysiert und den reduzierten Schwefel anschließend zu Sulfat oxydiert, das mit $BaCrO_4$ gefällt wird. Der CrO_4''-Überschuß wird jodometrisch ermittelt.

[1] J. Labor. a. clin. Med. **34**, 425 (1949).

[2] Biochimija **14**, 1 (1949) (Russisch).

0,2—0,5 g Substanz werden mit 10 ml 10%iger Kalilauge in einem Rundkolben 1 Std gekocht. Das noch warme Gemisch wird mit 10 ml Säure (1 Teil konz. HNO_3 + + 3 Teile konz. HCl) 10—12 Std erwärmt, der Inhalt des Kolbens in einer Porzellanschale eingedampft und der Rückstand bis zur Bildung farbloser Salze auf Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man Rückstand mit 10 ml Wasser und 1 ml 5 n Salzsäure auf, dampft nochmals ein, löst in 10 ml Wasser, fügt 3—4 Tropfen 5 n Salzsäure zu, überführt in einen 50 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke mit Wasser. 10 ml Lösung werden in einen 25 ml-Meßkolben gebracht und 0,5 ml 5 n Salzsäure und 0,5 ml $BaCrO_4$-Suspension zugegeben. Das Gemisch wird gut geschüttelt und 15 min erwärmt. Nach Abkühlen wird tropfenweise 20%iges Ammoniakwasser bis zur beginnenden Braunfärbung zugegeben, der Inhalt bis zur Marke verdünnt und zentrifugiert. 10 ml Lösung werden mit 0,5 ml 5%iger KJ-Lösung und 3 ml 5 n Salzsäure versetzt. Nach 10 min wird Jod mit 0,02 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. — Die $BaCrO_4$-Suspension wird aus einer Lösung von 90 g K_2CrO_4 und 100 g $BaCl_2$ in je 500 ml Wasser hergestellt. Der gefällte $BaCrO_4$-Niederschlag wird in 1 l Wasser suspendiert. — Nach der beschriebenen Methode können noch 0,01 mg Schwefel bestimmt werden. A. Trofimow.